

AB EP 17931 A UPAB: 19930902

Benzoxazine derivs. of formula (I) are new. Y = O or S; R1 = H, halo, NO2, alkyl, haloalkyl, haloalkoxy, haloalkylthio, CN, SCN, CO2R3, CONR4R5, Y'R4, SOR4, SO2R4, SO2OR4, SO2NR4R4 or COR4; R2 = (a) 3-10C mono- or bi-cycloaliphatic gp. opt. with one or more CH3 substits.; (b) pyrimidine, pyrazine, pyridazine, triazine, thiazole, isothiazole, pyrazole, imidazole, triazole, oxazole or isoxazole residue opt. with one or more CH3 and/or halo substits.; (c) furan, morpholine or pyridine residue with one or more CH3 and/or halo substits.; (d) (R6)n-phenyl or (e), when R1=H, R2 can be aralkyl m- and/or p-substd. by haloalkyl or haloalkoxy; R3 = alkyl or alkenyl; R4 and R5 = alkyl; R5 can also be H; Y' = O or S.

When R1 = H, R6 is alkylthio, alkylsulphinyl, alkylsulphonyl (all opt. halo substd.), haloalkoxy, N(SCF3), CF3, RY".CO, NHCON(Q)CH3, formamido, RY".CONH, RS.CSNH, CONRR', mono- or dialkylsulphamoyl, alkyl- or haloalkyl-sulphonamido, or formyl, and n = 1 or 2; when R1 is not H or halo, R6 can also be H, halo, CN, SCN, NO2, haloalkyl or 2-5C acyl; when R1 = H or F and n = 2, R6 can also be H, F, Cl, NO2 or 2-5C alkoxycarbonyl, and when R1 = halo and n = 1, R6 can be haloalkoxy, haloalkylthio or alkylsulphinyl; Y" = S or O; R = alkyl or alkenyl; R' = H or the same as R; Q = H, CH3 or OCH3; all alkyl etc. have is not >4C.

(I) are herbicides more effective than known benzoxazines and useful for selective weed control in e.g. cereals, groundnuts, soya, cotton and sugar beet.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—141476

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 265/22  
A 01 N 43/72  
47/30  
C 07 C 65/21  
C 07 D 413/04

識別記号

庁内整理番号

7306—4C  
6347—4H  
7142—4H  
7457—4H  
6365—4C ※

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月5日

発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 49 頁)

⑭ 4H—3、1—ベンゾオキサジン誘導体、その製法及び該化合物を有効物質として含有する除草剤

⑮ 特 願 昭55—47006

⑯ 出 願 昭55(1980)4月11日

優先権主張 ⑰ 1979年4月12日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P 2914915.3

⑳ 発 明 者 ゲルハルト・ハムブレヒト  
ドイツ連邦共和国6940ヴァイン

ハイム・ローテートウルム—シ  
ユトラ—セ28

㉑ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト

ドイツ連邦共和国6700ルー  
イツヒスハーフェン・カー  
ボツシユーストラ—セ38

㉒ 代 理 人 弁理士 田代丞治

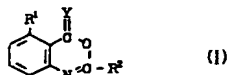
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 4H—3、1—ベンゾオキサジン誘  
導体、その製法及び該化合物を有  
効物質として含有する除草剤

2. 特許請求の範囲

(I) 式



[ 式中、

Y は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々  
1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲ  
ンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲ  
ンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ  
基；O<sub>2</sub>R<sup>1</sup>；O<sub>2</sub>-N<sup>1</sup>—R<sup>1</sup>；Y<sup>1</sup>R<sup>1</sup>；SOR<sup>1</sup>；SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>；  
SO<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>；SO<sub>2</sub>-N<sup>1</sup>—R<sup>1</sup> 又は O<sub>2</sub>-R<sup>1</sup> (式中、R<sup>1</sup> は4個ま  
での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニ  
ル基を表わし、R<sup>1</sup> は1～4個の炭素原子を有するア

ルキル基を表わし、R<sup>1</sup> は水素原子又は1～4個の  
炭素原子を有するアルキル基を表わしかつY<sup>1</sup> は硫  
素原子又は硫黄を表わす)を表わし、

R<sup>1</sup> は1個又はそれ以上メチル基によつて置換さ  
れた3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環  
脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル  
基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたピ  
リミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリア  
ジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピ  
ラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、  
オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個  
又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子に  
よつて置換されたフラン基、モルホリン基又はピ  
リジン基を表わし、

更に、R<sup>1</sup> が水素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup> は式  
：Ar(R<sup>1</sup>)<sub>n</sub> (式中、Ar はフェニル基を表わし、R<sup>1</sup>  
は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメ  
ルカプト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアル  
キルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハ  
ロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニ

(A)

(2)

ル基又はハロゲンアルキルスルホニル基： $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CF}_3 \\ \text{SO}_2\text{R}^1 \end{smallmatrix}$ ；  
 夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基； $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ ； $\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ； $\text{NH}-\text{CO}-$

$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{OOH}_2 \end{smallmatrix}$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を被

る。またアルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を被

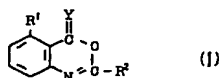
(3)

(2) 2 - ( p - トリフルオルメトキシ - フェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(3) 2 - ( m - トリフルオルメトキシ - フェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(4) 2 - ( m - 1', 1', 2', 2' - テトラフルオルエトキシ - フェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(5) 式：



(I)

〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄を表わし、

R'は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

基；かつnは1又は2を表わす〕で示されるm-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にR'が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R'は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、かつR'が非炭素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、R'は更に水素原子、非炭素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、R'がハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、R'はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく、更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてm-、p-、又はm-及びp-置換されたアリール基を表わす〕で示される4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体。

(4)

基： $\text{CO}_2\text{R}^2$ ； $\text{CO}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \end{smallmatrix}$ ； $\text{YR}^4$ ； $\text{SOR}^4$ ； $\text{SO}_2\text{R}^4$ ；

$\text{SO}_2\text{OR}^4$ ； $\text{SO}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \end{smallmatrix}$ 又は $\text{CO}-\text{R}^4$ （式中、R<sup>2</sup>は4個ま

での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R<sup>4</sup>は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R<sup>5</sup>は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつY'は酸素原子又は硫黄を表わす〕を表わし、

R<sup>2</sup>は1個又はそれ以上メチル基によつて置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は芳香族脂環式残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたピリミジン基、ピラジン基、ビリダジン基、トリアジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

(6)

(5)

更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は式  

$$Ar(R')_n$$
 (式中、Arはフェニル基を表わし、R'は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

$$N \begin{cases} OP_2 \\ SOP_2 \end{cases}$$
 ; 夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基；NH-OO-NH-CH<sub>3</sub>；NH-OO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>；

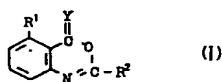
$$NH-OO-N \begin{cases} CH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$$
 ; ホルムアミド基；夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アル

ケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつnは1又は2を表わす)で示されるm-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にR'が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R'は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつR'が弗素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、R'は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、R'がハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、R'はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基で

(7)

あつてもよく、更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてm-、p-、又はm-及びp-置換されたアルキル基を表わす)で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体の1種を含有する除草剤。

(6)式：



〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R'は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

基；OO<sub>2</sub>R'；OO-N  $\begin{cases} R^1 \\ R^2 \end{cases}$ ；YR'；SOR'；SO<sub>2</sub>R'；SO<sub>2</sub>OR'；SO<sub>2</sub>-N  $\begin{cases} R^1 \\ R^2 \end{cases}$  又はOO-R' (式中、R'は4個ま

(8)

での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R'は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし、

R'は1個又はそれ以上メチル基によつて置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によつて置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によつて置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は式  

$$Ar(R')_n$$
 (式中、Arはフェニル基を表わし、R'は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキル

(9)

(10)

メルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル

基又はハロゲンアルキルスルホニル基； $\text{N} \begin{matrix} \text{OR}_3 \\ \text{SOR}_3 \end{matrix}$ ；

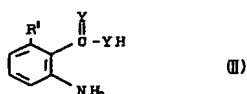
夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基； $\text{NH}-\text{OO}-\text{NH}-\text{OH}_2$ ； $\text{NH}-\text{OO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ； $\text{NH}-\text{OO}-$

$\text{N} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ \text{OOH}_2 \end{matrix}$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル基又は

アルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイ

(11)

ルキル基を表わす]で示される4H-3,1-ベンゾオキサジン誘導体を製造する方法において、式Ⅱ：

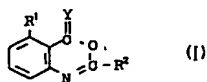


[式中、R<sup>1</sup>及びYは前記のものを表わす]で示される。場合により置換されたアントラニル酸を、少なくとも2倍モル過剰の式Ⅱ：



[式中、R<sup>2</sup>は前記のものを表わし、Halはハロゲン原子を表わす]で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、溶剤としての芳香族第3アミン中で10～60℃の範囲の温度で反応させることを特徴とする、4H-3,1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

(7)式：



(13)

ル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつnは1又は2を表わす]で示されるm-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にR<sup>2</sup>が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R<sup>2</sup>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつR<sup>2</sup>が弗素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、R<sup>2</sup>は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、R<sup>2</sup>がハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、R<sup>2</sup>はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく、更に、R<sup>2</sup>が水素原子を表わす場合には、R<sup>2</sup>は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてm-、p-、又はm-及びp-置換されたアル

(12)

[式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R<sup>1</sup>は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

基； $\text{OO}-\text{R}^2$ ； $\text{OO}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^2 \\ \text{R}^2 \end{matrix}$ ； $\text{YR}^2$ ； $\text{SOR}^2$ ； $\text{SO}_2\text{R}^2$ ；

$\text{SO}_2\text{OR}^2$ ； $\text{SO}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^2 \\ \text{R}^2 \end{matrix}$ 又は $\text{OO}-\text{R}^2$ （式中、R<sup>2</sup>は4個ま

での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R<sup>2</sup>は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは酸素原子又は硫黄を表わす]を表わし、

R<sup>2</sup>は1個又はそれ以上メチル基によつて置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は直鎖脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によつて置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリア

(14)

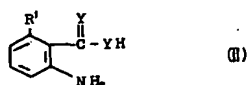
ジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたフテン基、モルホリン基又はピリジン基を被わし。

更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は式： $Ar(R')_n$ （式中、Arはフェニル基を表わし、R'は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

$N \begin{matrix} \diagup OF_3 \\ \diagdown SOF_3 \end{matrix}$ ；夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基； $NH-CO-NH-OH_2$ ； $NH-CO-N(OH_2)_2$ ；

(15)

つR'が非炭素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、R'は更に水素原子、非炭素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、R'がハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、R'はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく、更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてm-、p-、又はm-及びp-置換されたアルキル基を表わす]で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体を製造する方法において、式II：



〔式中、R'及びYは前記のものを表わす〕で示される、場合により置換されたアントラニル酸又は該アントラニル酸のアルカリ金属又はアルカリ土

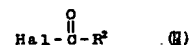
(17)

$NH-CO-N \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OOH \end{matrix}$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル

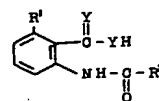
基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつnは1又は2を表わす]で示されるm-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にR'が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R'は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、か

(16)

頭金属塩を、概々化学量論的量の式III：



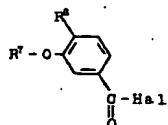
〔式中、R'は前記のものを表わしかつHalはハロゲン原子を表わす〕で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、不活性有機溶剤又は水中でかつ場合により酸受容体の存在で0～60℃の範囲の温度で反応させて式IV：



〔式中、R'、R'及びYは前記のものを表わす〕で示されるカルボンアミドを形成させかつ該アミドを吸水剤の存在で30～150℃の範囲の温度で環化することを特徴とする、4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

式V：

(18)



(19)

〔式中、

Hal は弗素原子又は塩素原子を表わし、

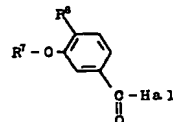
R<sup>1</sup> はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1, 1, 2-トリフルオルエチル基、ペンタフルオルエチル基又は1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオルプロピル基を表わし、かつ

R<sup>2</sup> は水素原子を表わし、かつ

式中、R<sup>1</sup> が塩素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup> は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす〕で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物。

(19)式 V :

(19)



(20)

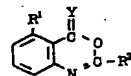
〔式中、

Hal は弗素原子又は塩素原子を表わし、

R<sup>1</sup> はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1, 1, 2-トリフルオルエチル基、ペンタフルオルエチル基又は1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオルプロピル基を表わし、かつ

R<sup>2</sup> は水素原子を表わし、かつ

式中、R<sup>1</sup> が塩素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup> は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす〕で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物を式：



(20)

〔式中、

Y は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R<sup>1</sup> は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

基；CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>；OO-N<sup>R</sup>；YR<sup>1</sup>；SOR<sup>1</sup>；SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>；

SO<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>；SO<sub>2</sub>-N<sup>R</sup>又はOO-R<sup>1</sup>〔式中、R<sup>1</sup> は4個ま

での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R<sup>1</sup> は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、かつYは酸素原子又は硫黄原子を表わす〕を表わし、

R<sup>2</sup> は1個又はそれ以上メチル基によつて置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は放線脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたピリミジン基、ピラジン基、ビリダジン基、トリア

(21)

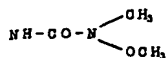
ジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

更に、R<sup>1</sup> が水素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup> は式：Ar(R<sup>1</sup>)<sub>n</sub>〔式中、Arはフェニル基を表わし、R<sup>1</sup> は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルホニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

N<sup>OR</sup>；夫々アルキル基又はアルケニル基中に

1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基；NH-CO-NH-OR<sup>1</sup>；NH-CO-N(OH)<sub>2</sub>；

(22)



；ホルムアミド基；又々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつnは1又は2を表わす）で示されるm-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にR'が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R'は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、か

(23)

ジン誘導体を製造するための出発物質として有効な、置換されたベンゾイルハロゲン化物に関する。

置換された4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンは、薬理學上有効な化合物を合成するための中間物質として（ドイツ連邦共和国特許出願公開第1670375号明細書及び同国特許出願公開第2556590号明細書）かつ除草性有効物質として公知である。後者の場合には特に2位の場合により置換されたフェニル基を有する4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンが除草剤として有効である（ベルギー特許第648259号明細書、米特許第3970652号明細書、米特許第2556590号明細書）。これらの公知化合物は、一連の栽培植物、例えば穀物類、イネ、トウモロコシ及び栽培サトウダイコン類における良好な相容性によつて優れている。これらの弱点は、不都合な広葉植物に対する作用範囲が極めて狭い点にある。更に、これらのベンゾオキサジンが有効である有害な広葉植物においても、単位面積当り比較的多い使用量が必要である。

(25)

特開昭55-141476(7)

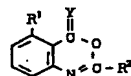
つR'が弗素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、R'は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、R'がハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、R'はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく、更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は又々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてm-、p-、又はm-及びp-置換されたアルキル基を表わす）で示される4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体を製造するため使用することとを特徴とする4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体、その製法、該化合物を有効物質として含有する除草剤、該化合物を用いて不都合な植物の成育を阻止する方法並びに4H-3, 1-ベンゾオキサ

(24)

ところで、式I



〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R'は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；又々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ基； $\text{O}_2\text{R}^1$ ； $\text{OO}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^1 \\ \searrow \text{R}^2 \end{array}$ ； $\text{YR}^1$ ； $\text{SOR}^1$ ； $\text{SO}_2\text{R}^1$ ； $\text{SO}_2\text{OR}^1$ ； $\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^1 \\ \searrow \text{R}^2 \end{array}$ 又は $\text{OO}-\text{R}^1$ （式中、R'は4個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R'は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは酸素原子又は硫黄を表わす）を表わし、

R'は1個以上メチル基によつて置換された、3

(26)



～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基；場合により1個以上メチル基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によつて置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を被覆し、

更に、Rが水素原子を被覆す場合には、Rは式： $Ar(R)n$ （式中、Arはフェニル基を表わし、Rは夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

$\begin{array}{c} \text{OR}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{SCOR}_2 \end{array}$ ；夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニ

(27)

原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつRが弗素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、Rは更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてよく、Rがハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、Rはハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく、更に、Rが水素原子を表わす場合には、Rは夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつて置換されたm-又はp-、又はm-及びp-置換されたアルアルキル基を表わす]で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体が優れた親植物相溶性と共に、従来の公知のベンゾオキサジンより著しく強度の除草作用を呈することが判明した。

1式において、Rは例えば水素原子、弗素原子、

(29)

ル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基； $NH-OO-NH-CH_3$ ； $NH-OO-N(OH)_2$ ；

$NH-OO-N \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル

基アルケニル基中に1～4個の水素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつnは1又は2を表わす]で示されるm-、p-、又はm-又はp-置換されたアリール基を表わし、更にRが水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、Rは水素原子、ハロゲン

(28)

塩素原子、臭素原子、沃素原子及び下記基：ニトロ、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、第3ブチル、トリクロルメチル、ジフルオルクロルメチル、トリフルオルメチル、ジフルオルメチル、2, 2, 1, 1-テトラフルオルエチル、トリフルオルメトキシ、ペキサフルオルイソプロポキシ、ジフルオルメチルメルカプト、トリフルオルメチルメルカプト、式： $Y'OR_2O(2)$ （式中、Y'は酸素原子又は硫黄原子を表わしかつ夫々2は無関係に水素原子、弗素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素を表わす]で示される基、例えば2, 2, 1, 1-テトラフルオルエトキシ、1, 1-ジフルオルエトキシ、2, 2, 1, 1-テトラフルオルエチルメルカプト、1, 1-ジフルオルエチルメルカプト、シアノ、チオシアノ、 $CO_2CH_3$ 、 $CO_2C_2H_5$ 、 $CO_2-OH(OH)_2$ 、 $CO_2-OH_2-CH=CH_2$ 、 $CO-N(OH)_2$ 、 $CO-N(C_2H_5)_2$ 、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、第2-ブチルチオ、 $SOCH_3$ 、 $SOOC_2H_5$ 、 $SO_2CH_3$ 、 $SO_2C_2H_5$ 。

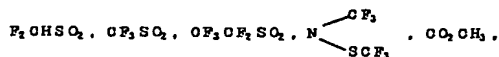
(30)

$\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{SO}_2\text{-NHCH}_3$ ,  
 $\text{SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ホルミル, アセチル,  
 プロピオニルを装わす。

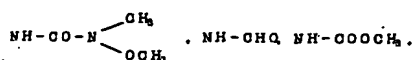
〔式中の  $\text{R}^2$  は、例えばシクロペンチル, シクロ  
 ヘキシル,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -メチルシクロペンチ  
 ル,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -メチルシクロヘキシル, 1,  
 4-メタノ-ビスシクロ-(4,3)-ノナン, 2-  
 メチル-フリル-(3), 3-メチル-フリル-(2),  
 4-メチル-フリル-(2), 5-メチル-フリル-  
 (2), 2-メチル-フリル-(4), 3-メチル-フリ  
 ル-(4), 2, 5-ジメチルフリル-(4), 4-メチ  
 ル-ビリジル-(2), 5-メチル-ビリジル-(2),  
 2-メチル-ビリジル-(4), 2-メチル-ビリジ  
 ル-(5), 3-クロル-ビリジル-(5), 2-クロル  
 -ビリジル-(4), 2-クロル-ビリジル-(5), 2-  
 -, 4-, 5-, 6-ビリミジニル, 4-メチル  
 -ビリミジニル-(2), 4-クロル-ビリミジニル  
 -(2), 3-, 4-, 5-, 6-ビリダジニル, 1-  
 -, 2-, 4-, 5-イミダゾリル, 5-メチル  
 -イミダゾリル-(2), 2-メチル-イミダゾリル

(31)

ルメルカプト, ペンタフルオルエチルメルカプト,  
 1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチルメルカプ  
 ト, トリクロルメチルメルカプト, ジクロルフル  
 オルメチルメルカプト, トリフルオルメチルメル  
 カプト,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$ ,  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2$ ,  $\text{ClCH}_2\text{SO}_2$ ,



$\text{OC}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_2-1-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OC}_2-n-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OC}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  
 $\text{CO-SO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO-SO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO-S-1-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CO-S-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ,  
 $\text{NH-CO-NHCH}_3$ ,  $\text{NH-CO-N}(\text{CH}_3)_2$ ,



$\text{NH-COOCH}_3$ ,  $\text{NH-COO-1-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{NH-COO-第2級-C}_4\text{H}_9$ ,

$\text{NH-COOCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{NH-CO-SCH}_3$ ,  $\text{NH-CO-SO}_2\text{H}_2$ ,

$\text{NH-CO-S-1-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{NH-CO-S-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ,

$\text{NH-CS-SOCH}_3$ ,  $\text{NH-CS-SO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH-CS-S-1-C}_4\text{H}_9$ ,

$\text{NH-CS-S-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CO-NHCH}_3$ ,  $\text{CO-NHOC}_2\text{H}_5$ ,

$\text{CO-NH-1-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CO-NH-第2級-C}_4\text{H}_9$ ,

$\text{CO-NH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CO-N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CO-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,

$\text{CO-N}(\text{1-C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{CO-N}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{-NHCH}_3$ ,

(33)

(5), 2-, 4-, 5-オキサゾリル, 2-メチ  
 ル-オキサゾリル-(5), 3-, 4-, 5-イソキ  
 サゾリル, 3-メチル-イソキサゾリル-(5), 3-  
 クロル-イソキサゾリル-(5), 1, 2, 4-ト  
 リアゾリル-, 1, 2, 5-トリアジニル-(3),  
 1, 2, 5-トリアジニル-(4), 1, 2, 4-ト  
 リアゾリル-(3), 1, 2, 4-トリアゾリル-(5),  
 $\alpha$ -ピラジニル又はアリール基, 特ニ  $m$ -,  $p$ -  
 又は  $m$ -及び  $p$ -位以下記置換分を有していても  
 よいフェニル基: メチルメルカプト, エチルメル  
 カプト, イソプロピルメルカプト, クロルメトキシ,  
 フルオルメトキシ, ジフルオルメトキシ, ジ  
 フルオルクロルメトキシ, トリフルオルメトキシ,  
 トリクロルメトキシ, 1, 1, 2, 2-テトラフ  
 ルオルエトキシ, 1, 1, 2-トリフルオル-2-  
 クロルエトキシ, 1, 1, 1-トリフルオル-2-  
 ブロムエトキシ, 1, 1, 2, 3, 3, 3-  
 ヘキサフルオル- $n$ -プロピルオキシ, ペンタフ  
 ルオルエトキシ, ヘキサフルオルイソプロポキシ,  
 ジフルオルメチルメルカプト, トリフルオルメチ

(32)

$\text{SO}_2\text{-NHOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{-NH}(\text{1-C}_4\text{H}_9)$ ,  $\text{SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ,

$\text{SO}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{NH-SO}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{NH-SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ ,

$\text{NH-SO}_2\text{-CF}_3$ ,  $\text{NH-SO}_2\text{-NHCH}_3$ ,  $\text{NH-SO}_2\text{-NHOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CHO}$ ,

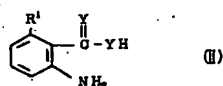
弗素, 塩素, 臭素, 沃素, シアノ, チオシアノ,  
 ニトロ, アセチル, プロピニル, トリフルオルメ  
 チル, ジフルオルクロルメチル, ジフルオルメチ  
 ル, 1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル, 又  
 はアルキル基, 例え  $m$ -,  $p$ -, 又は  $m$ -  
 及び  $p$ -位で例え  $m$ -トリフルオルメチル又はトリ  
 フルオルメトキシによつて置換されていてもよい  
 ベンジルを装わす。

〔式〕の有利な化合物は、 $\text{R}^1$ が水素原子を表わし  
 かつ  $\text{R}^2$ が置換されたフェニル基を表わし、その際  
 $\text{R}^2$ が夫々1~4個の炭素原子を有するハロゲンア  
 ルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又は  
 アルキルスルフィニル基を表わしかつ  $n$ が1を表  
 わすもの、又は  $\text{R}^1$ がハロゲン原子を表わしかつ  $\text{R}^2$   
 が置換されたフェニル基を表わし、その際  $\text{R}^2$ が夫  
 々1~4個の炭素原子を有するハロゲンアルコキ  
 シ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキ

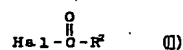
(34)

ルスルフィニル基を表わしかつ  $n$  が 1 を表わすもの。又は  $R^1$  が水素原子を表わしかつ  $R^2$  が置換されたフェニル基を表わし、その際  $R^2$  がハロゲン原子、夫々 1 ～ 4 個の炭素原子を有するハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基を表わしかつ  $n$  が 2 を表わすもの。又は  $R^2$  が弗素原子を表わし、かつ  $R^2$  が場合により置換されたフェニル基を表わし、その際  $R^2$  が水素原子又はハロゲン原子を表わしかつ  $n$  が 2 を表わすものである。

更に、I 式のベンゾオキサジン誘導体は、式 II



〔式中、 $R^1$  及び  $Y$  は前記のものを表わす〕で示される、場合により置換されたアントラニル酸を、少なくとも 2 倍モル過剰の式 III :

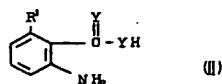


(35)

アミン中の場合により置換された II 式のアントラニル酸の溶液中に 10 ～ 60℃ に装入しかつ次いで 25℃ で 30 分間後攪拌するのが有利である (J. Chem. Soc. (D) 1968 年、第 1593 頁参照)。次いで、水に攪拌混入しかつ析出した沈澱物を吸引濾過することにより後処理することができる。同様に、カルボン酸ハロゲン化物を先に入れた II 式のアントラニル酸を加えてもよい。

適当な芳香族第 3 アミンは、例えばピリジン、 $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -ピコリン、ルチジン、キノリン及びアクリジンである。

また、I 式のベンゾオキサジン誘導体は、式 II

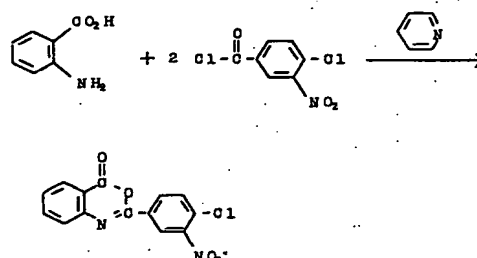


〔式中、 $R^1$  及び  $Y$  は前記のものを表わす〕で示される、場合により置換されたアントラニル酸又は該アントラニル酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩を、何れも化学量論的量の式 III :

(37)

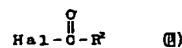
〔式中、 $R^2$  は前記のものを表わしかつ Hal はハロゲン原子、特に弗素原子、塩素原子又は臭素原子を表わす〕で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、溶剤としての芳香族第 3 アミン中で 10 ～ 60℃ の範囲の温度で反応させることにより得られることが判明した。

出発物質として 3-ニトロ-4-クロル-ベンゾイルクロリド及びアントラニル酸を使用する場合には、この反応過程は下記反応式で表わすことができる：

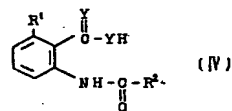


2 倍過剰の II 式のカルボン酸ハロゲン化物を、アントラニル酸に対して 5 ～ 25 倍モル量の芳香族

(36)



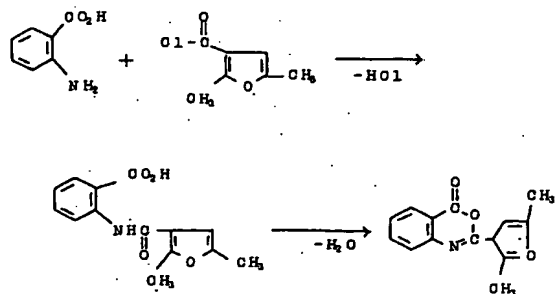
〔式中、 $R^2$  は前記のものを表わしかつ Hal はハロゲン原子を表わす〕で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、不活性有機溶剤又は水中でかつ場合により酸受容体の存在で 0 ～ 60℃ の範囲の温度で反応させて式 IV :



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $Y$  は前記のものを表わす〕で示されるカルボンアミドを形成させかつ該アミドを吸水剤の存在で 30 ～ 150℃ の範囲の温度で環化することによって製造することができる。

出発物質として 2, 5-ジメチルフラン-3-カルボン酸クロリド及びアントラニル酸を使用する場合には、この反応経過は下記反応式で表わすことができる：

(38)



適当な不活性溶剤は、炭化水素、例えばリグロイン、ベンジン、トルオール、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、クロホルム、四塩化炭素、1, 1-及び1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-及び1, 1, 2-トリクロロエタン、クロルベンゾール、o-, m-, p-ジクロルベンゾール、o-, m-, p-クロルトルオール、ニトロ炭化水素、例えばニトロベンゾール、ニトロエタン、o-, m-, p-クロルニトロベンゾール、例えばアセトニトリル、アチロニトリル、

(39)

脱水剤としては、対称性及び混合された炭酸無水物、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水琥珀酸酐、無水琥珀酸プロピオン酸又は無水酢酸プロピオン酸、更にジシクロヘキシルカルボジイミド、又は塩化チオニルを使用することができる。炭化はⅡ式のカルボジイミドに対して1~10倍モル量の脱水剤を添加して実施する。

Ⅱ及びⅢの出発物質は、化学量論的で、即ちⅡ式の出発物質に対してⅢ式の、10%までの不足ないしは過剰量の出発物質を使用する。

本発明方法は、次のようにして実施するのが有利である、即ち2つの供給導管を介してⅡ式のカルボン酸ハロゲン化物及び当量の酸受容体を温度0~60℃で不活性有機溶剤ないしは水中の程々当量のⅡ式のアントラニル酸又はその塩に供給する。次いで、15分間室温で後攪拌する。次いで、反応混合物の場合により濃縮し、熱時に5N塩酸で酸性化し、冷却しかつ吸引濾過する(J. Org. Chem. 2 396 (1944))。この際N-アシル-2-アミノ安息香酸が得られる。これら、5~10倍量の無

(41)

特開昭55-141476(11)

ル、イソブチロニトリル、エーテル、例えばジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エステル、例えばアセト酢酸エステル、エチルアセテート又はイソブチルアセテート、又はアミド、例えばホルムアミド、メチルホルムアミド又はジメチルホルムアミドである。

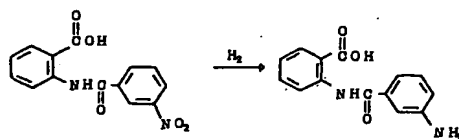
酸受容体としては、全ての通常の酸結合剤を使用することができる。これには、有利にはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及び第3級有機塩基が属する。特に好適なものとしては、個々に下記のもの挙げられる：水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジン、トリメチルアミン、α-, β-, γ-ピコリン、ルチジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、キノリン、トリ-n-プロピルアミン及びトリ-n-ブチルアミンである。酸結合剤は、有利にⅡ式のカルボン酸ハロゲン化物に対して当量で使用される。

(40)

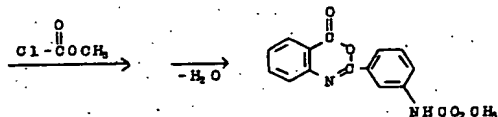
水酢酸の存在で還流下に攪拌することにより、場合により生成する酢酸の溜去下に、所望の4H-3, 1-ベンゾオキサジンに炭化することができる。この場合、後処理のためには、過剰の無水酢酸を回転蒸発器で減圧下に除去しかつ場合により精製のために再結晶させる。アントラニル酸の代りに、カルボン酸ハロゲン化物を先に装入してもよい。

また、無水酢酸の代りに1~4倍量のジシクロヘキシルカルボジイミド又は塩化チオニルで30~150℃で炭化することもできる。

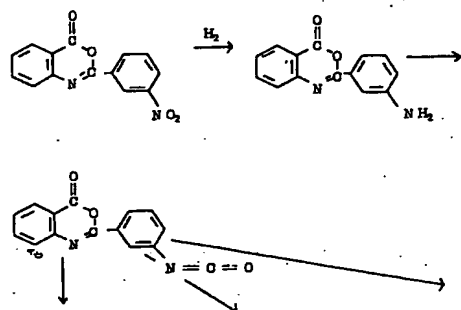
不安定な置換物質、例えばカルバミン酸エステル基の場合には、まずニトロ置換された前駆物質を製造し、次いで例えば下記反応式に基づいてアシル化剤で還元することにより置換するのが有利である：



(42)

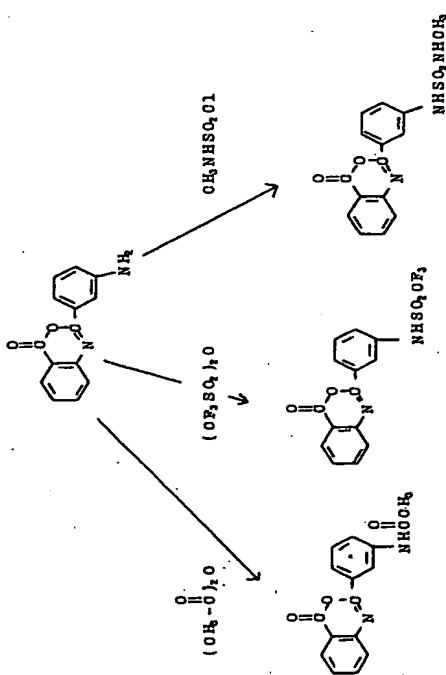


しかしながら、まずニトロ置換された2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンを製造し、これを還元しかつホスゲンを用いて反応性イソシアネートに変換し、次いで下記反応式に基づいて求核性反応成分、例えばアミン、メルカプタン又はアルコールと反応させてもよい：

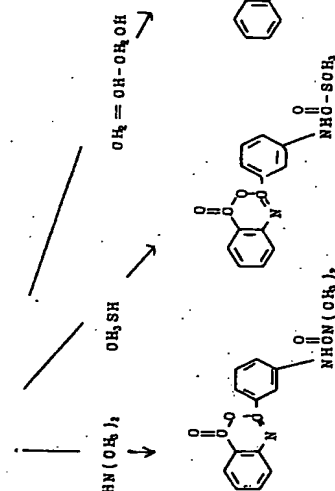


(43)

更に、アミノ置換された2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンをアシル化剤、例えばカルボン酸無水物又はスルホン酸無水物又は塩化物と、下記反応式に基づいて反応させてもよい：



(45)

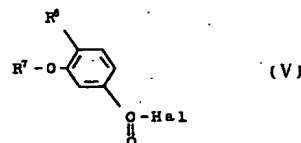


(44)

(46)

成物を再結晶又はクロマトグラフィーによつて精製してもよい。

出発物質として使用される、Ⅱ式のカルボン酸ハロゲン化物の内、式Ⅴ：



〔式中、

Hal は弗素原子又は塩素原子を表わし、

R<sup>f</sup> はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル基、2-ブロム-1, 1, 2-トリフルオルエチル基、ペンタフルオルエチル基又は1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオルプロピル基を表わし、

R<sup>7</sup> は水素原子を表わしかつ

R<sup>f</sup> は更に R<sup>7</sup> が塩素原子を表わす場合には、クロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす〕で示される、置換されたベンゾイルハ

(47)

ロゲン化物は新規物質である。

V式の化合物の例は、3-クロルジフルオルメトキシ-4-クロル-ベンゾイルフルオリド、3-トリフルオルメトキシ-4-クロル-ベンゾイルフルオリド、3-ジフルオルメトキシ-ベンゾイルフルオリド、3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ)-ベンゾイルフルオリド、3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエチル)-ベンゾイルフルオリド、3-ペンタフルオルエチル-ベンゾイルフルオリド、3-(1', 1', 2', 3', 3', 3'-ヘキサフルオルプロピル)-ベンゾイルフルオリドである。

これらの3-フルオルアルコキシベンゾイルハロゲン化物は、公知のトリフルオルメトキシベンゾイルハロゲン化物に比較して著しく高い収率で製造することができる〔J. Gen. Chem. USSR 第31巻、第848頁(1961年)；J. Gen. Chem. USSR 第27巻、第592頁、(1957年)；J. Medic. Chem. 第16巻、第1399～1401頁(1973年)〕。これらは、下記方法で得られる：

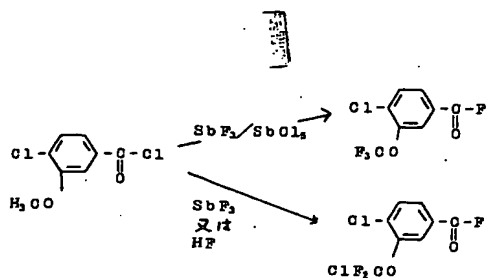
(49)

(48)

式中のR<sup>f</sup>がトリフルオルメチル基又はクロルジフルオルメチル基を表わし、R<sup>7</sup>が塩素原子を表わしかつHalが弗素を表わすV式の化合物は、4-クロル-3-トリクロルメトキシベンゾイルフルオリド又は-フルオリドを三弗化アンチモンと、場合により触媒量のアンチモン(V)塩の存在で又は弗化水素と反応させることにより得られる。この際、触媒量のアンチモン(V)塩、例えば五弗化アンチモンの存在で4-クロル-3-トリクロルメトキシベンゾイルフルオリドと三弗化アンチモンを反応させると、3-トリフルオルメトキシ-4-クロル-ベンゾイルフルオリドが生成し、一方触媒の存在で又は弗化水素と反応させると、3-ジフルオルフルオリドが形成される。

これらの反応は、下記反応式で表わすことができる：

(50)

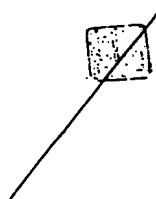


一般に、反応のためには4-クロル-3-トリクロルメトキシベンゾイルクロリドに対して1~200、有利には5~20モル量の過剰のアンチモントリフルオリドを使用する。アンチモン(V)塩の量は、同様に出発物質として使用されるベンゾイルハロゲン化物に対して1~15、有利には5~10モル量である。

出発物質として使用される酸ハロゲン化物を60~150℃、有利には90~130℃の範囲の温度で予め装入したハロゲン化剤に調整しかつ同時に生成する低沸点のフルオールアルコキシベンゾイルフルオリドを減圧下に取出すのが有利である。このようにして、発熱反応を良好に調節することができ、かつ最終生成物はより高い純度でかつより高い収

り置換された弗化炭化水素と、場合により酸結合剤の存在でかつ場合により不活性有機溶剤の存在で反応させかつそうして得られた反応生成物を更に反応させることにより製造することができる。第1反応工程で形成された3-フルオールアルコキシトルオールを自体公知方法で酸化させて酸にしかつ酸ハロゲン化物に変換するか或は第1反応工程で形成された3-フルオールアルコキシ安息香酸アルキルエステルを自体公知方法でケン化して酸にしかつ酸ハロゲン化物に変換させることができる。

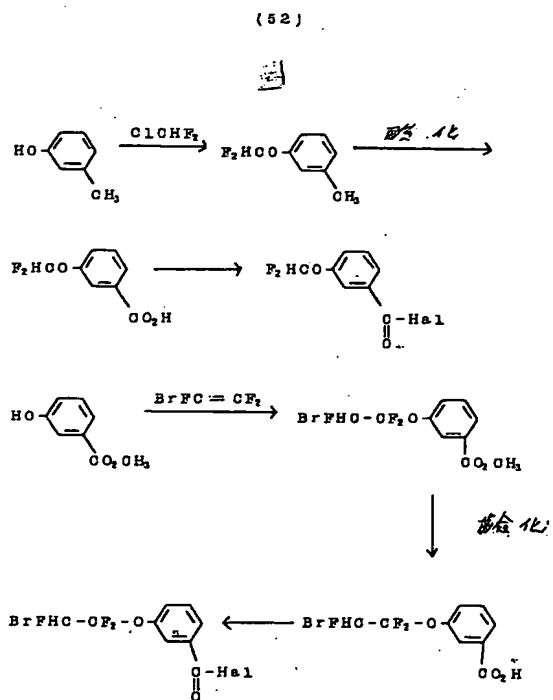
この反応工程は、下記反応式で表わすことができる：



率で生成する。しかしながら、反応を不連続的に実施しかつ酸ハロゲン化物を90℃で10~60分内で加えてもよい。引き続き、10~60分間100~140℃で後撈拌しかつ蒸溜によつて後処理する。

ハロゲン原子交換は、弗化水素を用いて実施することができ、この際には70~140℃、有利には90~110℃の範囲の反応温度を使用する。酸ハロゲン化物に、オートクレープ中で300~700モル量、有利には350~400モル量過剰の弗化水素を加える。次いで、反応混合物を1~8時間、有利には2~4時間撈拌する。放圧後、前述と同様に後処理する。

式中のR'がジフルオルメチル基、テトラフルオルエチル基、2-ブロム-1,1,2-トリフルオルエチル基又は1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオルプロピル基を被わし、Rが水素原子を被わしかつHalが塩素原子又は弗素原子を被わすV式の化合物は、m-クレゾール又はアルキル基中に1~4個の炭素原子を有する3-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを反応性の、場合によ



適当な弗化炭化水素は、クロルジフルオルメタン、ブロムジフルオルメタン、ブロムトリフルオルエタン、クロルトリフルオルエタン、テトラフ

(54)

ルオールエタン、ヘキサフルオールプロパンである。

不活性溶剤としては、アルカリ金属水酸化物、  
-炭酸水素塩、-炭酸塩を使用することができる。  
特に適当なものは、例えば水酸化ナトリウム、水  
酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリ  
ウムである。

m-クレゾールを出発物質として使用し、弗化  
炭化水素をm-クレゾールに対して1~70モル%、  
有利には20~40モル%過剰はで、温度30~90  
℃、有利には50~70℃で有利には水と混和可能  
な不活性有機溶剤及び水中のクレゾールと酸受容  
体の混合物に、ドライ・アイスで冷却される冷却  
器が極く僅かな還流を示すように調整する。酸結  
合剤の量は、使用されるm-クレゾールに対して  
1~600モル%、有利には200~500モル%であ  
る。有機溶剤と水との容量部比率が1:3~3:  
1、有利には1:1の有機溶剤と水の混合物を、  
予め装入したm-クレゾールに対して200~1000  
重量%、有利には400~600重量%の量で使用す  
る。反応時間は、30分~20時間、有利には4~

(55)

モル%過剰の弗化炭化水素を、30~90℃、有利  
には40~60℃の範囲の温度で不活性有機溶剤中  
の3-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル及び  
酸結合剤の混合物に加える。酸受容体の量は、安  
息香酸の量に対して10~100モル%、有利には20  
~60モル%である。溶剤は、予め装入した3-ヒ  
ドロキシ安息香酸に対して50~500重量%、有利  
には100~200重量%の量で使用する。この反応  
時間は、1~20時間、有利には8~14時間であ  
る。後処理は、前述と同様に実施する：この際得  
られるフルオールアルコキシ安息香酸エステルを稀  
釈したアルカリ中で、溶液が得られるまで加熱す  
る。引続き、酸を酸性化することにより沈澱させ、  
乾燥しかつ前記と同様にして酸ハロゲン化物に変  
換させる。

式中のR'がベンタフルオールエチル基を被らし、  
Rが水素原子を被しかつHalが弗素原子又は塩  
素原子を被らす3-フルオールアルコキシベンゾ  
イルハロゲン化物は、3-トリフルオールアセトキシ  
トルオール又はアルキル基中に1~6個の炭素原

(57)

12時間である。

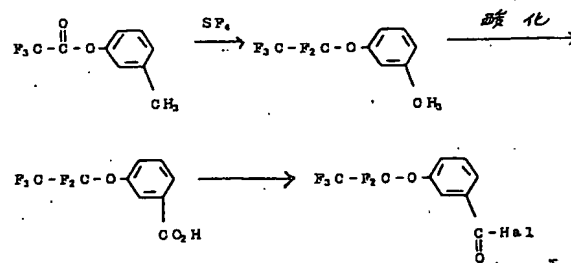
後処理のためには、反応混合物を2倍量の水で  
稀釈しかつ中性生成物を常法で、例えばジエチル  
エーテルを用いる抽出によつて抽出する。乾燥及  
び濃縮後、フルオールアルコキシ置換されたトルオ  
ール誘導体が得られ、該誘導体を公知方法で、例  
えば1~50モル%、有利には20~30モル%過剰  
で過マンガン酸カリウムを使用して相応する酸に  
酸化する(Fieser & Fieser "Reagents for  
Organic Synthesis" 第944頁, John Wiley  
and Sons社, ニューヨーク在, 1957年出版参照)  
。上記酸を常法で、例えば塩化チオニルと反応  
させることによつて酸ハロゲン化物に変換させる  
(Houben - Weyl, "Methoden der organischen  
Chemie" 第8巻, 第463頁以降, 第4版, Georg  
- Thieme 出版社, シュトゥツガルト在, 1952年  
出版参照)。

3-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルから  
出発する場合には、有利には安息香酸アルキルエ  
ステルに対して1~60モル%、有利には20~50

(56)

子を有する3-トリフルオールアセトキシ-安息香  
酸アルキルエステルを四弗化硫黄と反応させしかつ  
生成する3-ベンタフルオールエトキシトルオール  
を酸化して酸にするか又は生成する3-ベンタフル  
オールエトキシ-安息香酸アルキルエステルをケ  
ン化して酸にし、引続き酸ハロゲン化物に変換す  
ることによつて得ることができる。

この反応は、3-トリフルオールアセトキシ-ト  
ルオールの例については下記反応式によつて表わ  
される：



この操作法では、3-トリフルオールアセトキシ  
-トルオール又は3-トリフルオールアセトキシ-

(58)



安息香酸アルキルエステルと、四弗化硫黄との反応は10～80℃、有利には20～40℃の温度で実施する(“J. Org. Chem. USSR 11, 第1663頁(1975年)”)。有利には弗化水素を3-トリフルオールアセトキシ-トルオール又は-安息香酸アルキルエステルに対して200～1500モル%, 有利には600～1000モル%の量で反応促進剤として加える。四弗化硫黄は、3-トリフルオールアセトキシ-トルオール又は-安息香酸アルキルエステルの量に対して150～300モル%, 有利には180～200モル%の過剰量で使用する。反応時間は2～20時間、有利には10～16時間である。後処理のためには、反応混合物を不活性溶剤、例えばジエチルエーテル内に回収し、かつ水及び稀釈したアルカリで抽出する。引続ぎ、m-クレゾール又は3-ヒドロキシ-安息香酸アルキルエステルから出発する操作法と同様に酸化し、かつハロゲン化するか又はケン化し、かつハロゲン化する。

4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンのための前駆物質として、Ⅱ又はⅤ式のカルボン酸ハ

(59)

= 1.5350。

## Ⅱ. 3-クロルジフルオールメトキシ-4-クロルベンゾイルフルオリド

弗化水素15重量部を、3-トリクロルメトキシ-4-クロルベンゾイルクロリド54.6重量部を入れたオートクレーブ中で縮合させる。次いで、反応混合物を95℃で3時間攪拌する。放圧及び蒸溜後、沸点88～90℃/13ミリバールを有する3-クロルジフルオールメトキシ-4-クロルベンゾイルフルオリド46.2重量部(収率: 理論値の85%)が得られる。

## Ⅲ. 3-トリフルオールメトキシ-4-クロルベンゾイルフルオリド

3-トリクロルメトキシ-4-クロルベンゾイルクロリド30.8重量部を、上記Ⅰと同様に90℃/35ミリバールで攪拌下に3分以内で三弗化アンチモン35.7重量部と五塩化アンチモン1重量部の混合物中に装入する。次いで、同時蒸溜下に140℃/39ミリバールで20分間攪拌する。引続ぎ蒸溜して、沸点96～103℃/39ミリバール

(61)

特開昭55-141476(16)

ロゲン化合物は次のようにして製造することができる:

## Ⅰ. 3-クロルジフルオールメトキシ-4-クロルベンゾイルフルオリド

3-メトキシ-4-クロルベンゾイルクロリド86重量部と五塩化燐5重量部の混合物を、195～205℃7時間に亘つて塩素化する。この際に沸点92～96℃/0.13ミリバールを有する3-トリクロルメトキシ-4-クロルベンゾイルクロリド112重量部が得られる。

3-トリクロルメトキシ-4-クロルベンゾイルクロリド69重量部を90～95℃でかつ圧力15ミリバールで攪拌下に4分以内で蒸溜ブリッジを備えたフラスコ内の三弗化アンチモン60重量部中に装入する。反応混合物を110～130℃/20ミリバールで20分間攪拌する。この際移行する3-クロルジフルオールメトキシ-4-クロルベンゾイルクロリドを、88～90℃/13ミリバールで再度蒸溜する。この際に55重量部の収量(収率: 理論値の95%)で得られる:  $n_D^{22}$

(60)

ルを有する3-トリフルオールメトキシ-4-クロルベンゾイルフルオリド22.1重量部(収率: 理論値の91%)が得られる。

## Ⅳ. 3-ジフルオールメトキシベンゾイルクロリド

クロルジフルオールメタン260重量部を、67～70℃で攪拌下に10時間以内でm-クレゾール221重量部、水酸化ナトリウム412重量部、1,4-ジオキサラン600容量部及び水500容量部の混合物中に導入する。68℃で45分間攪拌した後、反応混合物を冷却し、水1000容量部で稀釈し、かつジエチルエーテル200容量部で4回抽出する。乾燥、減圧下での濃縮及び蒸溜後、沸点64～67℃/24.7ミリバールを有する3-トリフルオールメチルエーテル209重量部(収率: 理論値の64.5%)が得られる。

3-トリフルオールメチルエーテル100重量部、硫酸マグネシウム162重量部、過マンガン酸カリウム282重量部及び水3800容量部の混合物を50～60℃で2時間かつ還流下に5時間攪拌する。エタノールで過剰の過マンガン酸塩

(62)

を除去した後、溶液をなお熱時に吸引濾過し、次いで濾液を酸性化する。析出した沈澱物を塩化メチレン中で回収しかつ乾燥する。この際減圧下で濃縮した後、融点  $85 \sim 87^\circ\text{C}$  を有する 3-ジフルオルメトキシ安息香酸 82 重量部 (収率: 理論値の 69%) が得られる。

こうして得られた 3-ジフルオルメトキシ安息香酸は、塩化チオニルを用いて常法で  $n_D^{25} = 1.5083$  を有する 3-ジフルオルメトキシベンゾイルクロリドに変換することができる: この収率は定量的である。

V. 3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルメトキシ)-ベンゾイルクロリド

クロルトリフルオルエタン 72.3 重量部を、 $45 \sim 52^\circ\text{C}$  で攪拌下に 10 時間に亘つてアセトン 50 重量部中の 3-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル 45.6 重量部及び水酸化カリウム粉末 9.5 重量部の混合物中に導入する。減圧下に回転蒸発器で濃縮した後、反応混合物を塩化メチレン中に回収し、炭酸水素ナトリウム溶液で抽出し、乾

(63)

チルエステル ( $n_D^{25} = 1.4491$ ) が理論値の 84.6% の収率で、相応する酸 (融点:  $75 \sim 79^\circ\text{C}$ ) が理論値の 86% の収率でかつ 3-(1', 1', 2', 3', 3', 3'-ヘキサフルオルプロボキシ)-安息香酸クロリド (沸点:  $72^\circ\text{C}/0.13$  ミリバール) が理論値の 68% の収率で得られる。

VI. 3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ)-ベンゾイルクロリド

塩化チオニル 203 重量部及びピリジン 1 滴を、1, 2-ジクロルエタン 900 容量部中の 3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ)-安息香酸 352 重量部の混合物に加える。還流下に 4 時間攪拌しかつ減圧下で濃縮した後、 $n_D^{25} = 1.4660$  を有する 3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ)-ベンゾイルクロリド 359 重量部 (収率: 理論値の 95%) が得られる。この IR-スペクトルは、 $1770, 1748\text{ cm}^{-1}$  で  $\text{C}=\text{O}$  帯を、 $1225, 1190, 1125\text{ cm}^{-1}$  でフルオル-アールコキシ帯を示す。

VII. 3-ペンタフルオルエトキシ-ベンゾイルクロ

リドを濃縮する。 $n_D^{25} = 1.4850$  を有する 3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-安息香酸メチルエステルが理論値の 68% の収率で得られる。

3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-安息香酸メチルエステルは、理論値の 98% の収率で融点  $88 \sim 90^\circ\text{C}$  を有する 3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-安息香酸にケン化しかつ塩化チオニルと常法で反応させることにより 3-(2'-ブロモ-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-ベンゾイルクロリドに変換させることができる: 沸点  $84 \sim 85^\circ\text{C}/0.01$  ミリバール;  $n_D^{25} = 1.5090$ : 収率: 理論値の 76.4%。

VIII. 3-(1', 1', 2', 3', 3', 3'-ヘキサフルオルプロボキシ)-安息香酸クロリド

前記 V に類似して、3-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル及びヘキサフルオルプロベンから出発すると、3-(1', 1', 2', 3', 3', 3'-ヘキサフルオルプロボキシ)-安息香酸メ

(64)

リド

3-ペンタフルオルエトキシトルオール (J. Org. Chem. USSR 11, 1663, (1975)) 90 重量部を水 3000 容量部中の過マンガン酸カリウム 182 重量部及び硫酸マグネシウム 103 重量部の混合物中に導入する。次いで、還流下に 20 時間攪拌する。エタノールで脱色した後、析出する湯石を吸引濾過する。濾液から、塩酸で酸性化し、吸引濾過し、洗浄しかつ乾燥することにより、融点  $131 \sim 134^\circ\text{C}$  を有する 3-ペンタフルオルエトキシ安息香酸 62 重量部 (収率: 理論値の 61%) が得られる。

こうして得られた酸 12 重量部を、1, 2-ジクロルエタン 100 容量部、塩化チオニル 6.7 重量部及びピリジン 1 滴を加える。還流下に 3 時間攪拌しかつ減圧下で濃縮した後、 $n_D^{25} = 1.4371$  を有する 3-ペンタフルオルエトキシベンゾイルクロリド 11 重量部 (収率: 理論値の 85.5%) が得られる。

IX. 3-クロル-4-クロルジフルオルメトキシベンゾイルフルオリド

(66)

3-クロル-4-メトキシ安息香酸を、塩化チオニルを用いて常法で沸点：106℃/0.13ミリバール及び融点：45～50℃を有する3-クロル-4-メトキシベンゾイルクロリドに変換させる。

3-クロル-4-メトキシベンゾイルクロリド166重量部と五塩化磷10重量部の混合物を195～205℃で7時間塩素化することにより、沸点114℃/0.13ミリバール及び $n_D^{25}=1.5780$ を有する3-クロル-4-トリクロルメトキシベンゾイルクロリド208重量部が得られる。

3-クロル-4-トリクロルメトキシベンゾイルクロリド105重量部を攪拌下に90℃で5分間以内で三弗化アンチモン92重量部に装入し、次いで110～120℃で15分間攪拌する。減圧下に蒸留することにより、沸点96～105℃/13ミリバール及び $n_D^{22}=1.5185$ を有する3-クロル-4-クロルジフルオルメトキシベンゾイルフルオリド39.5重量部が得られる。

#### X. 3-クロル-4-トリフルオルメトキシベンゾ

(67)

クロル-エトキシ)-安息香酸メチルエステル69.5重量部が得られる。

3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-安息香酸メチルエステル40重量部を、水100重量部及びテトラヒドロフラン5重量部中の水酸化カリウム8.4重量部の混合物中に95℃で15分間攪拌する。生成した溶液を過塩酸で酸性化し、析出した沈澱物を吸引濾別し、かつ乾燥する；この際に、融点79～85℃を有する3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロル-エトキシ)-安息香酸35重量部が単離される。

3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-安息香酸35重量部を塩化チオニル20.2重量部及び触媒としてのビリジン0.2重量部を用いて常法で3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-ベンゾイルクロリド( $n_D^{22}=1.4900$ , IR:  $\nu=1760, 1742\text{ cm}^{-1}$ )に変換する；収量：34重量部、理論値の92%に相当。

(69)

#### イルフルオリド

3-クロル-4-トリクロルメトキシベンゾイルクロリド64重量部を攪拌下に90℃で6分間以内で五塩化アンチモン1.1重量部及び三弗化アンチモン70重量部の混合物に装入する。反応混合物を20分間190℃で攪拌し、次いで減圧下に蒸留する。この際 $n_D^{25}=1.4649$ を有する3-クロル-4-トリフルオルメトキシベンゾイルフルオリド25重量部が得られる。

#### XI. 3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-ベンゾイルクロリド

クロルトリフルオルエチレン52.4重量部を、減流下に45～52℃で10時間に亘つてアセトン50重量部中の3-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル46.5重量部及び水酸化カリウム粉末9.5重量部の混合物に装入する。減圧下に回転蒸発器で濃縮した後、反応混合物を塩化メチレン中に回収し、炭酸水素ナトリウム溶液で抽出し、乾燥し、かつ濃縮する。この際に $n_D^{25}=1.4710$ を有する3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-

(68)

#### XII. 3, 4-ジフルオルベンゾイルクロリド

3, 4-ジフルオル安息香酸(J. Org. Chem. 27, 2923 (1962)) 36重量部を、塩化チオニル59.5重量部及びビリジン0.2重量部を用いて常法で相応する酸(沸点：63～66℃/2.0ミリバール, IR:  $\nu=1752\text{ cm}^{-1}$ )に変換する；収量：3, 4-ジフルオルベンゾイルクロリド25重量部。

#### XII. 3-クロル-4-フルオルベンゾイルクロリド

3-クロル-4-フルオル安息香酸(J. Chem. Soc. 1693, 2784) 100重量部を、塩化チオニル83.3重量部及びビリジン0.2重量部を用いて常法で相応する酸塩化物に変換する；収量：沸点45～47℃/0.13ミリバールを有する3-クロル-4-フルオルベンゾイルクロリド63.1重量部。

次に、実施例で若干の4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体の製造例を説明する。実施例中の重量部と容積部はキログラムとリットルの関係にあ

(70)

る。

## 実施例 1

2 - ( m - メトキシカルバモイルフェニル ) -

3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンの製造

3 - ニトロベンゾイルクロリドとアントラニル酸を自体公知方法で反応させて融点 242 ~ 247°C の 3 - ニトロベンゾイルアントラニル酸にする ( J. Am. Chem. Soc. 33, 952 (1911) )。

こうして得られたアミド 56 重量部を、無水エタノール 400 容量部と、ラネ - ニッケル 15 重量部の混合物中で圧力 100 パール下で 60°C で 3 時間水素化する。反応生成物を吸引濾過し、エタノールで洗浄しかつ減圧下に濃縮する。次いで、その残分を 3 n カセイソーダ溶液中に回収し、エーテルで 1 回抽出しかつ稀塩酸中に攪拌混入する。吸引濾過及び乾燥後、3 - アミノベンゾイルアントラニル酸 ( 融点: 26°C 分解 ) で単離される。

そうして得られた酸 41 重量部及びトリエチルアミン 17.1 重量部を、1, 2 - ジクロルエタン 700 容量部中に溶解しかつ滴下ロートを介してクロル

(71)

重量部の混合物中で圧力 20 パール下で 50°C で 10 時間水素化する。この反応混合物を吸引濾過して触媒を除去し、減圧下に濃縮し、引続き 1 n - カセイソーダ溶液 50 容量部と一緒に攪拌し、水で洗浄しかつ乾燥する。それによつて融点 150 ~ 154°C を有する 2 - ( m - アミノフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンが得られる。

2 - ( m - アミノフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 40 重量部をクロルベンゾール 300 容量部中に懸濁させ、塩化水素で飽和させ、次いで 110°C で 4 時間ホスゲンで処理する。清澄な溶液を減圧下に濃縮し、引続き残分をエーテル及び石油エーテルで洗浄する。それによつて融点 115 ~ 121°C を有する 2 - ( m - イソシアネートフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 39 重量部が得られる。

無水エタノール 2.4 重量部及び触媒としてのトリエチルアミン 1 滴を、25°C で攪拌しながら 1, 2 - ジクロルエタン 150 容量部中の 2 - ( m - イソシアネートフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサ

(73)

ジ酸メチルエステル 16.1 重量部と 25°C で攪拌しながら一緒にする。12 時間攪拌した後、析出する沈殿物を吸引濾過し、水で洗浄しかつ乾燥する。それによつて融点 216 ~ 220°C を有する m - メトキシカルバモイル - ベンゾイルアントラニル酸が単離される。

こうして得られた化合物 16 重量部を、無水酢酸 130 容量部と一緒に攪拌しながら 1 時間還流下に加熱する。冷却後、沈殿物を吸引濾過し、エーテルで洗浄しかつ乾燥する。それによつて融点 223 ~ 226°C を有する 2 - ( m - メトキシカルバモイルフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 13 重量部 ( 収率: 理論値の 88% ) が得られる。

## 実施例 2

2 - ( m - エトキシカルバモイルフェニル ) -

3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンの製造

2 - ( m - ニトロフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 21 重量部を、1, 4 - ジオキササン 160 容量部と木炭上の 5% パラジウム 2.5

(72)

ジン - 4 - オン 13.2 重量部の溶液に加える。この反応混合物を 50°C で 2 時間攪拌し、次いで冷却しかつ吸引濾過する。エーテル及び石油エーテルで洗浄した後、2 - ( m - エトキシカルバモイルフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンが融点 179 ~ 183°C を有する無色の結晶の形で得られる; 収率: 105 重量部、理論値の 88% に相応。

## 実施例 3

2 - ( m - 1', 1', 2', 2' - テトラフルオルエトキシフェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンの製造

塩化チオニル 39.4 重量部を、1, 2 - ジクロルエタン 500 容量部中の m - ( 1, 1, 2, 2 - テトラフルオルエトキシ ) - 安息香酸 65 重量部の懸濁液に加えかつ攪拌下に 3 時間還流下に加熱する。減圧下で濃縮しかつ僅かに再析出した出発物質の吸引濾過後、m - ( 1, 1, 2, 2 - テトラフルオルエトキシ ) - ベンゾイルクロリドが黄色の油状物として得られる。この IR - スペクトルは、0

(74)

0 帯を 1770, 1748  $\text{cm}^{-1}$ で、フルオールアルコキシ  
帯を 1225, 1190, 1125  $\text{cm}^{-1}$ で示す。

m - ( 1, 1, 2, 2 - テトラフルオールエトキシ ) - ベンゾイルクロリド 25.7 重量部及びトリエ  
チルアミン 10.1 重量部を、攪拌下に 2 つの供給導  
管を介して 15 分以内で 1, 2 - ジクロルエタン  
300 容量部中のアントラニル酸 13.7 重量部の混合  
物に加えかつ室温で 12 時間攪拌する。反応混合物  
を 0.5 n 塩酸及び水で抽出し、硫酸マグネシウム  
上で乾燥しかつ次いで減圧下に濃縮する。0.5 n  
塩酸中で摩砕し、吸引濾過しかつ水で洗浄した後、  
融点 159 ~ 163 °C を有する m - ( 1, 1, 2, 2 -  
テトラフルオールエトキシ ) - ベンゾイルアント  
ラニル酸が得られる。

こうして得られた生成物 21 重量部を、無水酢酸  
200 容量部を用いて攪拌下に 3 時間で溶化させる。  
この反応混合物を減圧下に濃縮し、塩化メチレン  
中に回収しかつ中性の酸化アルミニウムを介して  
クロマトグラフィー処理する。濃縮後、融点 95 ~  
98 °C を有する 2 - ( m - 1', 1', 2', 2' - テトラ

(75)

溶液をなお熱時に酸性化しかつ次いで濾液を酸性  
化する。析出する沈澱物を塩化メチレン中に回収  
しかつ乾燥する。それによつて、減圧下に濃縮し  
た後、融点 85 ~ 87 °C を有する 3 - ジフルオルメ  
トキシ - 安息香酸が得られる。

こうして得られた 3 - ジフルオルメトキシ - 安  
息香酸を、塩化チオニルを用いて常法で  $n_D^{25} =$   
1.5083 を有する 3 - ジフルオルメトキシベンゾ  
イルクロリドに変換することができる。

3 - ジフルオルメトキシベンゾイルクロリド 25  
重量部及びトリエチルアミン 12.2 重量部を、2 つ  
の供給導管を介して 25 ~ 30 °C で攪拌しながら 1,  
2 - ジクロルエタン 360 容量部中のアントラニル  
酸 16.6 重量部の混合物に 15 分以内で加える。25  
°C で 2 時間攪拌した後、反応混合物を 0.5 n 塩酸及  
び水で抽出する。引続き、有機相を 0.5 n カセイ  
ソーダ溶液 100 部で 4 回抽出しかつ該抽出物  
を稀塩酸中に攪拌混入する。吸引濾過しかつ乾燥  
した後、融点 186 ~ 191 °C を有する N - ( 3 - ジ  
フルオルメトキシベンゾイル ) - アントラニル酸

(77)

特開昭 55-141476(20)  
フルオール - エトキシフェニル ) - 3, 1 - ベンゾ  
オキサジン - 4 - オン 16 重量部が得られる。

#### 実施例 4

2 - ( m - ジフルオルメトキシ - フェニル ) -  
3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンの製造

クロルジフルオルメタン 260 部を 1.5 時間以内  
で攪拌下に 67 ~ 70 °C で m - グレゾール 221 重量  
部、水酸化ナトリウム 412 重量部、1, 4 - ジオ  
キサン 600 容量部及び水 500 容量部の混合物中に  
導入する。68 °C で 45 分間攪拌した後、反応混合  
物を冷却し、水 1000 容量部で稀釈しかつエーテル  
200 容量部で 4 回抽出する。乾燥し、減圧下に濃  
縮しかつ蒸溜した後、沸点 64 ~ 67 °C / 24.7 ミリ  
バールを有する m - トリルジフルオルメチルエー  
テル 172 重量部が得られる。

m - トリルジフルオルメチルエーテル 47.4 重量  
部、硫酸マグネシウム 77 重量部、過マンガン酸カ  
リウム 134.3 重量部及び水 1900 容量部の混合物を  
50 ~ 60 °C で 3 時間及び 90 °C で 2 時間攪拌する。  
過剰の過マンガン酸塩をエタノールで除去した後、

(76)

30.4 重量部 (理論値の 82 % に相当) が得られる。

塩化チオニル 8.33 重量部を、25 °C で攪拌下に  
1, 2 - ジクロルエタン 250 重量部中の N - ( 3 -  
ジフルオルメトキシベンゾール ) - アントラニ  
ル酸 18 重量部の混合物中に導入する；次いで還流  
下に 4 時間攪拌する。冷却後、反応混合物を氷水  
100 容量部及び 0.5 n カセイソーダ溶液で抽出し、  
乾燥しかつ中性の酸化アルミニウムを介してクロ  
マトグラフィー処理する。この際に、融点 84 ~ 87  
°C を有する 2 - ( 3' - ジフルオルメトキシ - フェ  
ニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン 12 重量部 (理  
論値の 71 % に相当) が得られる。

#### 実施例 5

2 - ( m - トリフルオルメチルフルフェニル -  
フェニル ) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オ  
ンの製造

塩化メチレン 150 部中の m - クロル過安息香酸  
8.85 重量部を、塩化メチレン 130 部中の 2 - ( m -  
トリフルオルメチルメルカプト - フェニル ) -  
3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 16.2 部の混

(78)

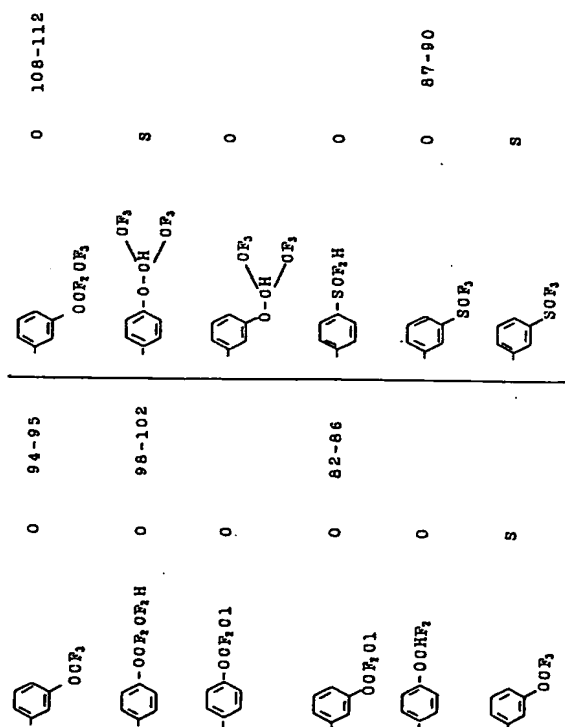
合物中に装入する。次いで、22時間後攪拌する。析出する沈澱物を塩化メチレン100部を加えることによつて溶液にしかつ0.3nカセイソーダ溶液で2回及び水で抽出する。硫酸マグネシウム上で乾燥し酸アルミニウムを介してクロマトグラフィー処理することにより、融点106～108℃の2-(*m*-トリフルオルメチルスルホニル-フェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オンが得られる。

## 実施例6

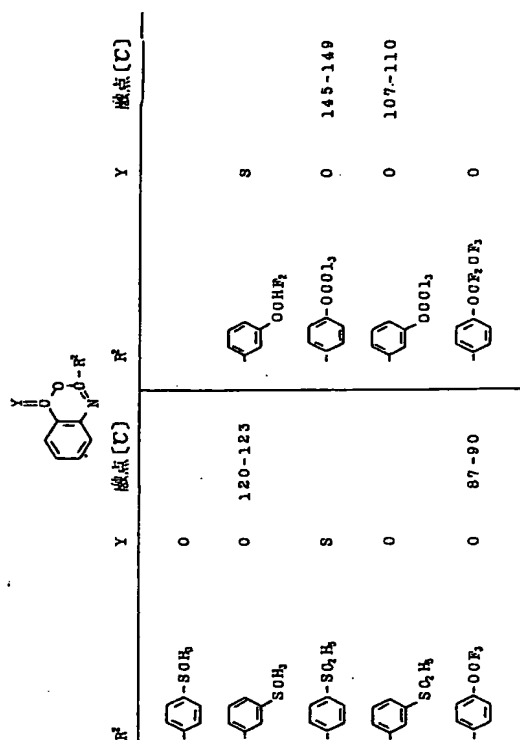
2-(*m*-トリフルオルメチルスルホニル-フェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オンの製造

実施例5記載と同様に操作し、但し*m*-クロル過安息香酸17.3部から出発すると、融点96～102℃を有する2-(*m*-トリフルオルメチルスルホニル-フェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン12部が単離される。

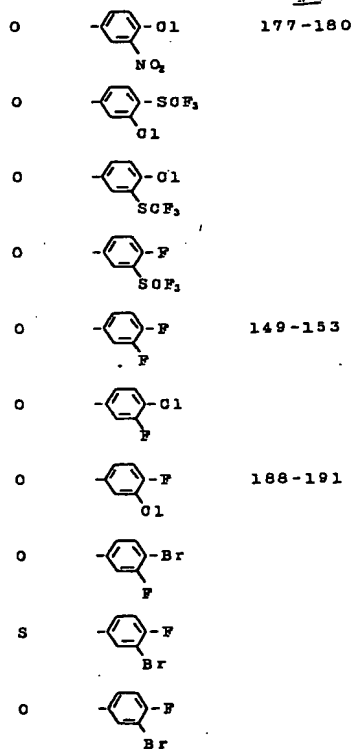
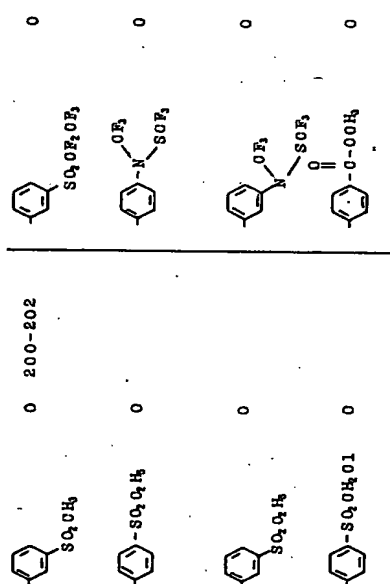
相応する方法に基づき、下記1式の4H-3,1-ベンゾオキサジン誘導体を製造することができる：



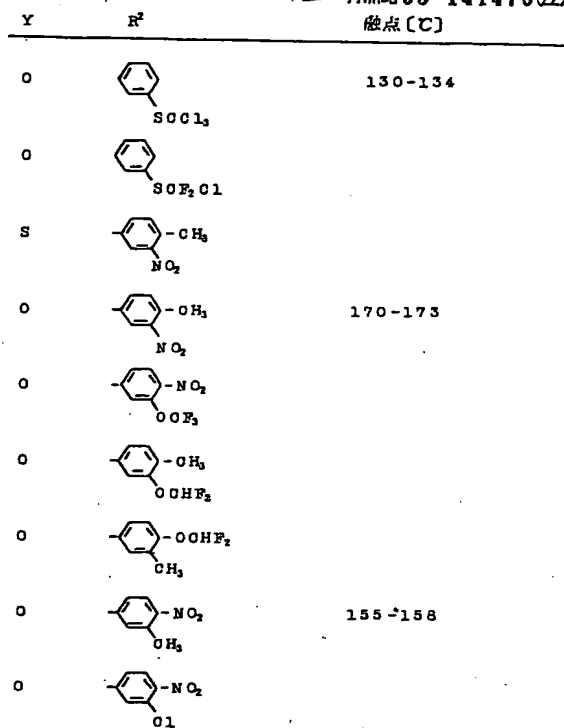
(81)



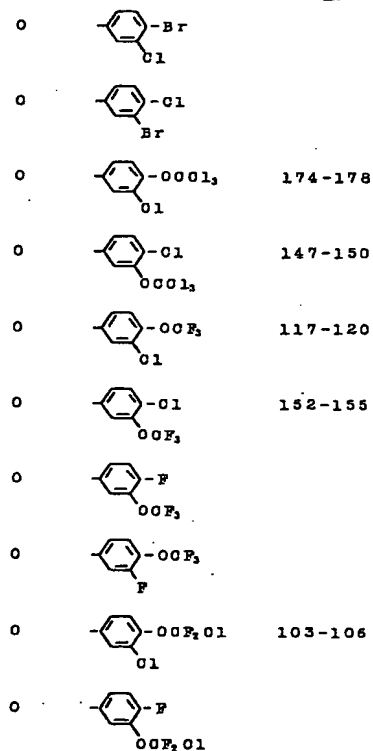
(80)



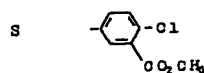
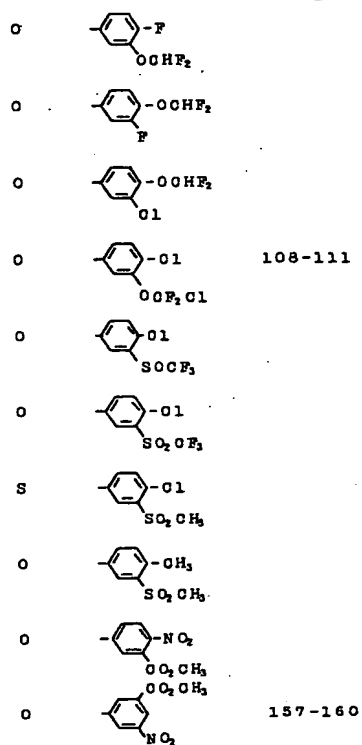
(85)



(84)

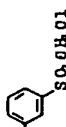
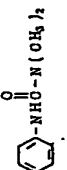
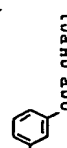
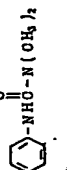
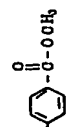
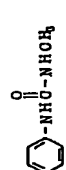
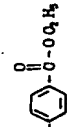
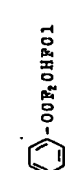
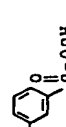
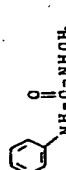


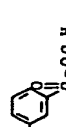
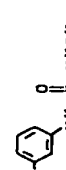
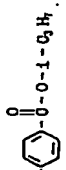
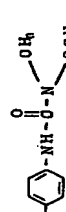
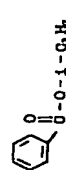
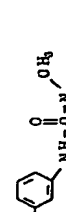

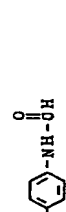

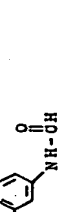
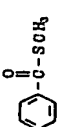
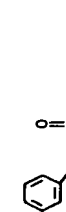
(86)



(87)

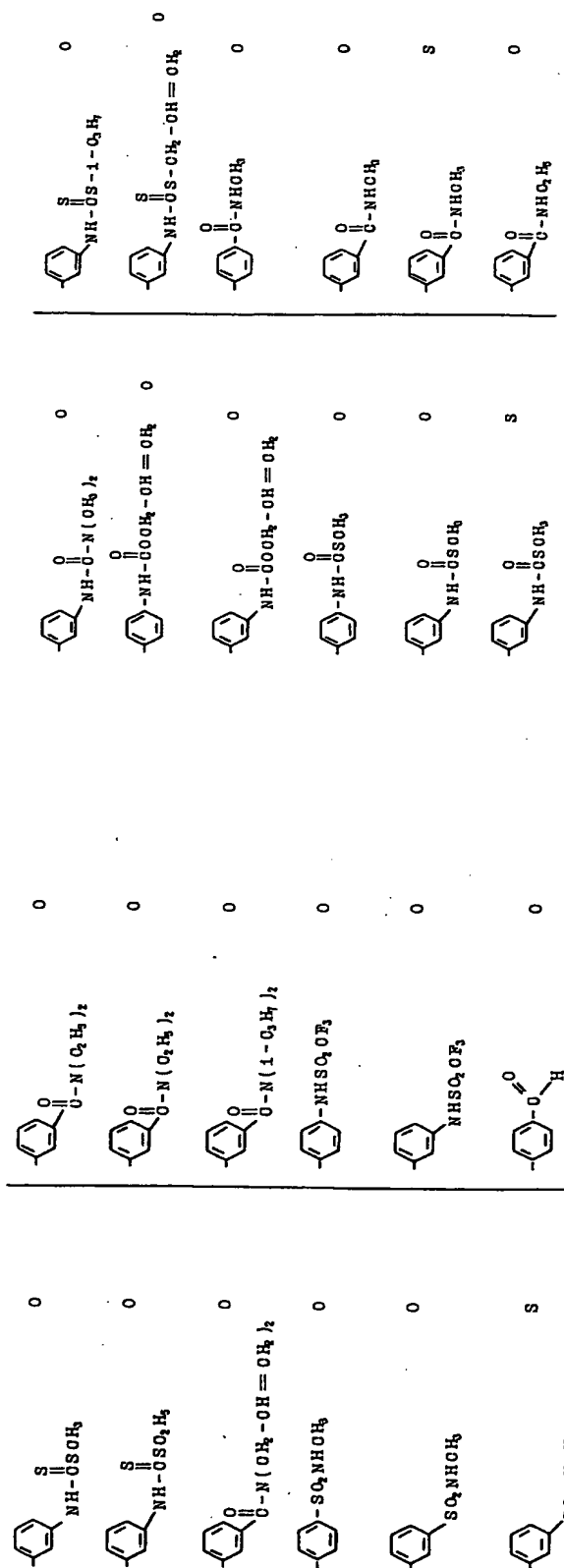
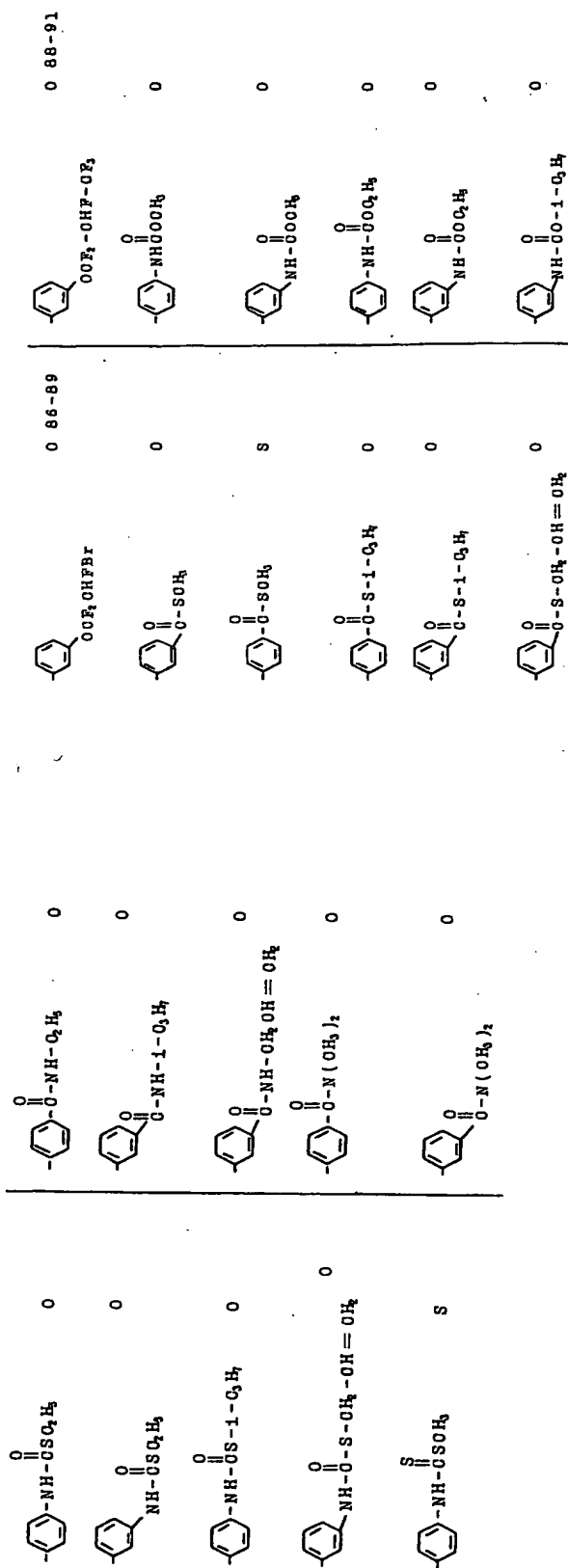
(88)



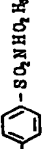











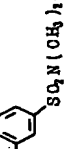



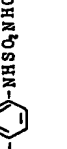







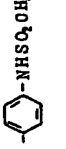



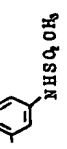

















R <sup>2</sup>	Y	熔点 [C]	R <sup>2</sup>	Y	熔点 [C]
	O			O	
	O	105-108		O	
	S			O	
	O			O	
	O			O	

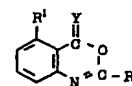
	O			S	
	O			O	
	O			O	
	O			O	
	O			O	
	O			S	

(90)





	0 153-157		0		0		0 118-121
			0		0		0 $n_D^{25}=1.5669$
			0		0		S
	0		0		0		0
	0 202-205		0		0		0 $n_D^{25}=1.5510$
	S		0		0		
	0		0		0		0
	0		0		0		0
	0		0		S		0
	S		0		0		0
	0		0		0		0
	0		0		0		0



R <sup>1</sup>	Y	R <sup>2</sup>	融点 [°C]
----------------	---	----------------	---------

Br	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
SCN	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
ON	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Cl	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	153-155
Cl	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
F	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	157-161
COCl <sub>2</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
OF <sub>2</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
OF <sub>2</sub>	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Cl	O		124-128

$\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
OCH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
SOCH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

(100)

Cl	S		
Cl	O		140-143
Cl	O		
F	O		205-208
Cl	O		
Cl	O		
Cl	O		
F	O		
Cl	O		

(102)

O 114-117

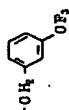
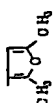


O 114-116

O

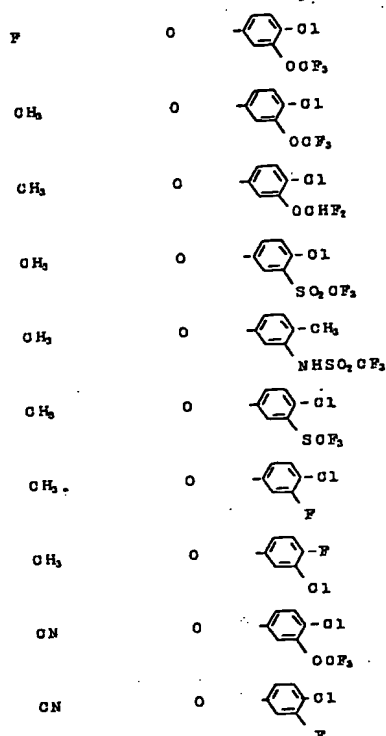
O 103-105

O 79-81

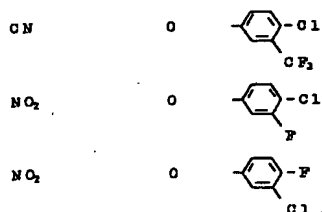


SOCH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
NO <sub>2</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	180
SO <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	O		125-127
SON	O		
Cl	O		137-138
SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O		
CH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	152-155
F	O		98-100
F	O		92-96
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

(101)



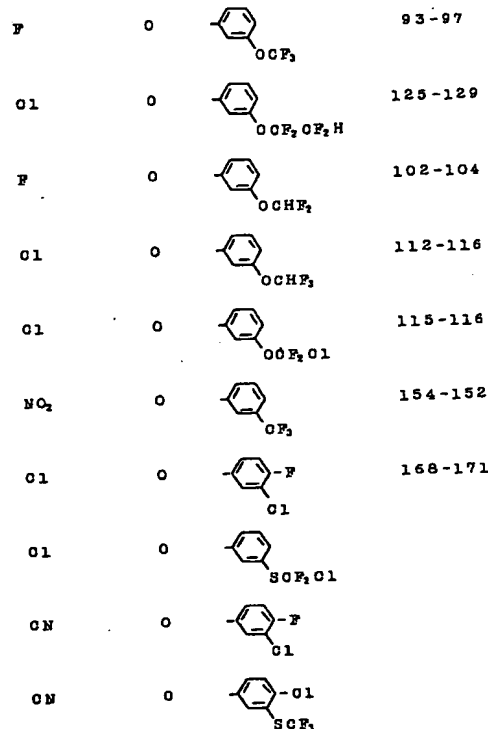
(103)



本発明の物質は、例えば直接的に噴霧可能な溶液、粉末、懸濁液、更にまた高濃度の水性、油性又はその他の懸濁液又は分散液、エマルジョン、油性分散液、ペースト、ダスト剤、散布剤又は顆粒の形で噴霧、ミスト法、ダスト法、散布法又は注入法によつて適用することができる。適用形式は、完全に使用目的に基いて決定される；いずれの場合にも、本発明の有効物質の可能な限りの微細分が保証されるべきである。

直接飛散可能な溶液、乳濁液、ペースト及び油分散液を製造するために、中位乃至高位の沸点の鉱油溜分例えば燈油又はディーゼル油、更にコールター油等、並びに植物性又は動物性産出源の

(105)



(104)

油、脂肪族、環状及び芳香族炭化水素例えばベンゾール、トルオール、キシロール、パラフィン、テトラヒドロナフタリン、アルキル置換ナフタリン又はその誘導体、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、クロロフォルム、四塩化炭素、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、クロルベンゾール、イソフオロン等、強極性溶剤例えばジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、N-メチルピロリドン及び水が使用される。

水性使用形は乳濁液濃縮物、ペースト又は湿潤可能な粉末（噴射粉末）、油分散液より水の添加により製造されることができる。乳濁液、ペースト又は油分散液を製造するためには、物質はそのまま又は油又は溶剤中に溶解して、湿潤剤、接着剤、分散剤又は乳化剤により水中に均質に混合されることができる。しかも有効物質、湿潤剤、接着剤、分散剤又は乳化剤及び場合により溶剤又は油よりなる濃縮物を製造することもでき、これは水にて稀釈するのに適する。

(106)

表面活性物質としては次のものが挙げられる：  
 リグニンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、  
 フェノールスルホン酸のアルカリ塩、アルカリ  
 土類塩、アンモニウム塩、アルキルアリールス  
 ルフォナート、アルキルスルファート、アルキルス  
 ルフォナート、ジブチルナフタリンスルホン酸  
 のアルカリ塩及びアルカリ土類塩、ラウリルエー  
 テルスルファート、脂肪アルコールスルファート、  
 脂肪酸アルカリ塩及びアルカリ土類塩、硫酸化ヘ  
 キサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカ  
 ノールの塩、硫酸化脂肪アルコールグリコールエ  
 ーテルの塩、スルホン化ナフタリン又はナフタ  
 リン誘導体とフォルムアルデヒドとの縮合生成物、  
 ナフタリン或はナフタリンスルホン酸とフェノ  
 ール及びフォルムアルデヒドとの縮合生成物、ポ  
 リオキシエチレン-オクチルフェノールエーテル、  
 エトキシ化イソオクチルフェノール、オクチル  
 フェノール、ノニルフェノール、アルキルフェノ  
 ールポリグリコールエーテル、トリブチルフェニ  
 ルポリグリコールエーテル、アルキルアリールボ

(107)

及びクルミ殻粉、繊維素粉末及び他の固状担体物  
 質である。

使用形は有効物質0.1乃至95重量%殊に0.5乃  
 至90重量%を含有する。

製剤例は次の通りである。

I. 実施例1の化合物90重量部をN-メチル-α  
 -ピロリドン10重量部と混合する時は、極めて小  
 さい滴の形にて使用するのに適する溶液が得られ  
 る。

II. 実施例2の化合物20重量部を、キシロール80  
 重量部、エチレンオキシド8乃至10モルをオレイ  
 ン酸-N-モノエタノールアミド1モルに附加せ  
 る附加生成物10重量部、ドデシルベンゾールスル  
 フオン酸のカルシウム塩5重量部及びエチレンオ  
 キシド40モルをヒマシ油1モルに附加せる附加生  
 成物5重量部より成れる混合物中に溶解する。こ  
 の溶液を水100000重量部中に注入し且つ細分布す  
 ることにより、有効物質0.02重量%を含有する水  
 性分散液が得られる。

III. 実施例3の化合物20重量部を、シクロヘキサ

(109)

特開昭55-141476(28)

リエーテルアルコール、イソトリデシルアルコー  
 ル、脂肪アルコールエチレンオキシド-縮合物、  
 エトキシ化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアル  
 キルエーテル、エトキシ化ポリオキシプロピレ  
 ン、ラウリルアルコールポリグリコールエーテル  
 アセタール、ソルビットエステル、リグニン、亜  
 硫酸廃液及びメチル纖維素。

粉末、撒布剤及び振りかけ剤は有効物質と固状  
 担体物質とを混合又は一緒に磨砕することにより  
 製造されることができる。

粒状体例えば被覆-、透液-及び均質粒状体は、  
 有効物質を固状担体物質に結合することにより製  
 造されることができる。固状担体物質は例えば飲  
 物土例えばシリカゲル、珪酸、珪酸ゲル、珪酸塩、  
 滑石、カオリン、アタクレ、石灰石、石灰、白亜、  
 膨塊粘土、石灰質黄色粘土、粘土、白雲石、珪藻  
 土、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化マ  
 グネシウム、磨砕合成樹脂、肥料例えば硫酸アン  
 モニウム、磷酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、  
 尿素及び植物性生成物例えば穀物粉、樹皮、木材

(108)

ノン40重量部、イソブタノール30重量部、エチレ  
 ンオキシド7モルをイソオクチルフェノール1モ  
 ルに附加せる附加生成物20重量部及びエチレンオ  
 キシド40モルをヒマシ油1モルに附加せる附加生  
 成物10重量部より成れる混合物中に溶解する。こ  
 の溶液を水100000重量部中に注入し且つ細分布す  
 ることにより、有効物質0.02重量%を含有する水  
 性分散液が得られる。

IV. 実施例4の化合物20重量部を、シクロヘキサ  
 ノール25重量部、沸点210乃至280℃の鉱油溜分  
 65重量部及びエチレンオキシド40モルをヒマシ油  
 1モルに附加せる附加生成物10重量部より成れる  
 混合物中に溶解する。この溶液を水100000重量部  
 中に注入し且つ細分布することにより、有効物質  
 0.02重量%を含有する水性分散液が得られる。

V. 実施例2の化合物20重量部を、ジイソブチル  
 -ナフタルン-α-スルホン酸のナトリウム塩  
 3重量部、亜硫酸廃液よりのリグニンスルホン  
 酸のナトリウム塩17重量部及び粉末状珪酸ゲル60  
 重量部と充分に混和し、且つハンマーミル中に於

(110)

て磨砕する。混和物を水 20000 重量部中に細分布することにより、有効物質 0.1 重量%を含有する噴射液が得られる。

Ⅳ. 実施例 1 の化合物 3 重量部を細粒状カオリン 97 重量部と密に混和する。斯くして有効物質 3 重量%を含有する噴霧剤が得られる。

Ⅴ. 実施例 2 の化合物 30 重量部を粉末状珪酸ゲル 92 重量部及びこの珪酸ゲルの表面上に吹きつけられたパラフィン油 8 重量部より成る混合物と密に混和する。かくして良好な附着性を有する有効物質の製剤が得られる。

Ⅵ. 実施例 3 の化合物 20 重量部をドデシルベンゾールスルホン酸のカルシウム塩 2 重量部、脂肪アルコール-ポリグリコールエーテル 8 重量部、フェノールスルホン酸-尿素-フォルムアルデヒド-縮合物のナトリウム塩 2 重量部及びパラフィン系鉱油 68 重量部と密に混和する。安定な油状分散液が得られる。

有害植物の生成に対する I 式の 4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体の種々の代表的物質の作用

(111)

の完全な枯死を示す。

この実験で試験した植物の種類は、第 1 表に記載されている。

表に記載した比較実験から、I 式の 4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体は公知の除草作用を有するベンゾオキサジンに比較して一連の栽培植物において有効な選択性を有する良好な除草作用によつて優れていることは明らかである。適用の要点は、耕作地並びに未耕作地における有害植物の生育後処理法にある。

栽培植物の有効物質に対する許容性が小さい場合、敏感な栽培植物の葉に可能な限り当たらないようにし、一方その下で生長した有害植物の葉又は被われていない土壌面に達する (Post directed, lay-by) ように除草剤を噴霧器を用いて施す散布技術を適用することができる。

(113)

効果を、温室実験によつて示す：

栽培容器としては、容積 300 cm<sup>3</sup>のプラスチック製植木ばちを使用し、栽培土としては腐植土約 1.5%を有するローム砂を使用する。下記第 1 表記載に基いて試験植物の種類を、種類別に分けて浅く播種するか、又は先に発芽した移植苗又は蒔し木を移植した。これらは、一般に発芽後処理の目的で 3~10cm の高さになるまで生長させ、次いで処理した。有効物質は、分配剤としての水中に懸濁させるか又は乳濁させて、微細分ノズルを用いて植物の新芽部分及び完全には植物によつておおわれていない土壌面に噴霧した。次いで、実験ばちを温室装置の種々の温度範囲に設置した。この際好温性種類のためには 20~30℃ かつ温帯性種類のためには 10~20℃ を有利に適用した。実験周期は 2~4 週間に亘つて延長した。この期間植物を育成しかつその個々の有効物質に対する反応を評価した。実験の評価は、0~100 のスケールで行なつた。この場合、0 は全く傷害が表われなかつたことを示し、100 は少なくとも地上の新芽部分

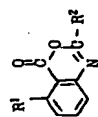
(112)



表 1 : 試験植物名

アカントスベルムム ヒスピダム (Acanthospermum hispidum)
アオビユ (Amaranthus retroflexus)
ナンキンマメ (Arachys hypoflexus)
オートムギ (Avena sativa)
フダンソウ (Beta vulgaris)
エビスグサ (Cassia tora)
ヤグルマギク属 (Gentaurea spp.)
ホソバアカザ (Chenopodium album)
クリサンセマム セガタム (Chrysanthemum segetum)
シベリウス属 (Cyperus spp.)
ヨウシュチヨウセンアサガオ (Datura stramonium)
ヤブハギ (Desmodium tortuosum)
トウダイグサ (Euphorbia geniculata)
ダイズ (Glycine max)
チシマオドリコ属 (Galeopsis spp.)
木綿 (Gossypium hirsutum)
オオムギ (Hordeum vulgare)
カミルレ属 (Matricaria spp.)

(114)

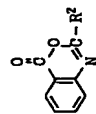
第3表 温室内の発芽後処理法における落花生及びその他の栽培  
植物内の雑草の選択的駆除



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	使用量										試験植物における有害度 (%)		
		[kg/ヘクタール] ナンキンマシ										ダイズ イネ モロコシ トウモロコシ センダングサ		
Cl		1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	82	100	ベンシルニカム	
H		(公知)	1.0	0	7	6	0	6	81	30				

0 = 無害  
100 = 植物枯死

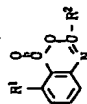
第4表 温室内での発芽後処理法における大豆栽培での重要な広  
葉類雑草の選択的駆除



R <sup>2</sup>	使用量 (kg/ヘクタール) ナンキンマシ										試験植物における有害度 (%)	
	ダイズ ホソバタガサ ヨウシュユウヨウ トウモロコシ センダングサ										ナンキンマシ ベンシルニカム	
	0.5	12	99	100	100	92	100	100	100	100	100	
	0.5	8	70	100	100	99	100	100	100	100		
(公知)	0.5	21	89	87	17	97	90					

ゼニアオイ ( *Malva neglecta* )  
ヤマアオイ ( *Mercurialis annua* )  
イネ ( *Oryza sativa* )  
セスバニア エグザルタタ ( *Sesbania exaltata* )  
イヌホオズキ ( *Solanum nigrum* )  
モロコシ ( *Sorghum bicolor* )  
コムギ ( *Triticum aestivum* )  
キサンチウム ベンシルニカム ( *Xanthium pensyl-  
vanicum* )  
トウモロコシ ( *Zea mays* )

第2表 温室内の発芽後処理法における新規化合物の選択的除草作用



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	使用量 1.0 kg/ヘクタールにおける栽培植物 - 有害度 0.5 kg/ヘクタールに オオムギ イネ モロコシ コムギ トウモロコシ おける除草作用の指数									
		0	0	2	0	10	17	87			
H		0	0	0	0	0	0	9	90		
H		0	0	0	0	0	0	18	56		

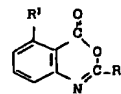
0 = 無害, 100 = 植物枯死


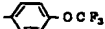

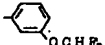

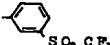
次の植物の平均値から計算: ホソバ アカザ, シベリウス属,  
クリサンセマム, セガタム, ヨウシュユウヨウセンアサガオ,  
カミルレ属, ヤマアオイ,  
セスバニア エグザルタタ及びイヌホオズキ

(116)

特開昭55-141476(30)

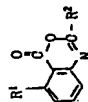
## 2-ベンゾオキジン誘導体の選択的除草作用





R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	使用量 [kg./ヘクタール]	試験植物における有効率(%) オートムギ	ヤクルマギク 属
F		3.0	0	100
Cl		3.0	0	100
Cl		3.0	0	100
H		3.0	20	70
H		3.0	40	100
H		3.0	80	90

(120)

第3表 温室内での発芽処理法で適用した際のチシマオオドリコ属

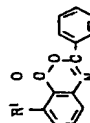


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	使用電 (kg./c.c.)	オオムギ	試験植物に対する含有度 (%)	コムギ	チンヤオ(%)
H		0.5 1.0	0 0	10 10	90 94	
H		0.5 1.0	0 0	20 23	30 40	

(公知)

(公知)

第7章 温室内での発芽後処理法における *Cereallion* 栽培における広葉類雄花の配除



P	試験植物における有害度 (%)										ヤマイ
	コムギ	イネ	オオムギ	ホソバ	カサネ	セム	カミル	ノミ	ノミ	ノミ	
1.0	0	0	0	0	90	100	99	98			
0.1	0	0	0	0	70	50	75	58			
0.01	0	0	0	0	80	10	0	0			

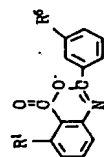
知能!! O

100 = 植物枯死

(122)



第8表 温室内での発芽後処理法における有害植物の選択的駆除

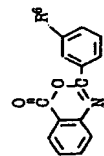


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	使用量 [kg/ヘクタール]	試験植物における有害度(%)									
			トウモロコシ	ホソバ	ササゲ	トウダイグサ	カミシロ草	サマシ	セイアイ	イヌホオズキ		
H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0.5	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
F	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> H	0.5	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cl	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.0	9	67	92	84	85	45	100	88		
H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0.5	0	99	100	98	-	90	-	95		

0 = 無害

100 = 植物枯死

第9表 温室内での発芽後処理法における綿花栽培における有害植物の駆除

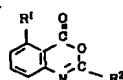


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	使用量 [kg/ヘクタール]	試験植物における有害度(%)									
			アカン	ホソバ	ヨウモク	トウダイ	イヌ	キヤンチウム	セシバ	エタシタ		
SQ	CH <sub>3</sub>	1.0	0	100	87	100	79	93	100	73		
CH <sub>3</sub>	(公知)	1.0	43	100	97	80	26	99	99	67		

0 = 無害

100 = 植物枯死

第10表 温室内での発芽後処理法におけるサトウダイコン(フダンソウ)栽培における雑草の選択的駆除



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	使用量 [kg/ヘクタール]	試験植物における有害度(%)		
			フダンソウ	ホソバ	イヌホオズキ
H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2.0	10	85	100
H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2.0	8	88	-
Cl	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.0	3	67	100
F	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.0	0	100	100
Cl	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.0	0	85	100

0 = 無害

100 = 植物枯死

良好な相容性及び適用法の多様性を考慮して、本発明の除草剤又は除除草剤を含有する製剤は、第1表に記載した有効植物におけるだけでなく多数の栽培植物において有害植物の生長を防除するために使用することができる。この場合、使用量は0.1~15kg/ha又はそれ以上の間で変動してもよい。

例えば下記 のものが該当する：

- タマネギ (Allium cepa)
- パイナップル (Ananas comosus)
- ナンキンマメ (Arachis hypogaea)
- アスパラガス (Asparagus officinalis)
- オートムギ (Avena sativa)
- フダンソウ (Beta vulgaris spp. altissima)
- サトウジシヤ (Beta vulgaris spp. rapa)
- アカテンサイ (Beta vulgaris spp. esculenta)
- ブラシカ ナバス (変種ナバス) (Brassica napus var. napus)
- ブラシカ ナバス (変種ナポブラシカ) (Brassica napus var. napobrassica)

ブラシーカ ナバス (変種ラバ) (*Brassica napus*  
var. *rapa*)

ブラシーカ ナバス (変種シルベストリス) (*Brassica*  
*napus* var. *silvestris*)

トウフベキ (*Camellia sinensis*)

ベニバナ (*Carthamus tinctorius*)

キャリーヤイリノイネンシス (*Carya illinoensis*)

マルブシユカン (*Citrus limon*)

グレープフルーツ (*Citrus maxima*)

ダイダイ (*Citrus reticulata*)

ナツミカン (*Citrus sinensis*)

コーヒーノキ [*Coffea arabica* (*Coffea*  
*canephora*, *Coffea liberica*)]

アミメロン (*Cucumis melo*)

キュウリ (*Cucumis sativus*)

ギョウギシバ (*Cynodon dactylon*)

ニンジン (*Daucus carota*)

アブラヤミ (*Elaeis guineensis*)

イチゴ (*Fragaria vesca*)

大豆 (*Glycine max*)

(127)

オリーブ (*Olea europaea*)

イネ (*Oryza sativa*)

キビ (*Panicum miliaceum*)

アズキ (*Phaseolus lunatus*)

ササゲ (*Phaseolus mungo*)

ゴガツササゲ (*Phaseolus vulgaris*)

バセリ (*Pennisetum glaucum*)

ペトロセリウム クリスバム (変種チユベロサム)  
(*Petroselinum crispum* spp. *tuberosum*)

トウヒ (*Picea abies*)

モミ (*Abies alba*)

マツ属 (*Pinus* spp.)

シロエンドウ (*Pisum sativum*)

サクラン (*Prunus avium*)

アンズ (*Prunus domestica*)

ブルヌス デルシス (*Prunus dulcis*)

モモ (*Prunus Persica*)

ナシ (*Pyrus communis*)

サグリ (*Ribes sylvestre*)

サンザシ (*Ribes uva-crispa*)

(129)

木綿 [*Gossypium hirsutum* *Gossypium arboreum*  
*Gossypium herbaceum* *Gossypium*  
*vitifolium*]

ヒマワリ (*Helianthus annuus*)

キクイモ (*Helianthus tuberosus*)

ゴムノキ (*Hevea brasiliensis*)

大麦 (*Hordeum vulgare*)

カラヘナソウ (*Humulus lupulus*)

アメリカイモ (*Ipomoea batatas*)

オニグルミ (*Juglans regia*)

ニガナ (*Lactuca sativa*)

レンズマメ (*Lens culinaris*)

アマ (*Linum usitatissimum*)

トマト (*Lycopersicon lycopersicum*)

リンゴ属 (*Malus* spp.)

キヤツサバ (*Manihot esculenta*)

ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*)

ハツカ (*Mentha piperita*)

バショウ属 (*Musa* spp.)

タバコ [*Nicotiana tabacum* (*N. rustica*)]

(128)

トウゴマ (*Ricinus communis*)

サトウキビ (*Saccharum officinarum*)

ライムギ (*Secale cereale*)

ゴマ (*Sesamum indicum*)

ジャガイモ (*Solanum tuberosum*)

モロコシ [*Sorghum bicolor* (*s. vulgare*)]

モロコシガヤ (*Sorghum dochna*)

ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*)

カカオノキ (*Theobroma cacao*)

ムラサキツユクサ (*Trifolium pratense*)

小麦 (*Triticum aestivum*)

イワフツジ (*Vaccinium carymbosum*)

コケモモ (*Vaccinium vitis-idaea*)

ソラマメ (*Vicia faba*)

ビグナ シネンシス (変種ウングイキユラータ)

[*Vigna sinensis* (*V. unguiculata*)]

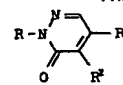
ブドウ (*Vitis vinifera*)

トウモロコシ (*Zea mays*)

作用スペクトルを拡大するため及び相剋効果を  
達成するために、1式の4H-3, 1-ベンゾオキ

(130)

サジン誘導体は、自体で並びにその他の除草作用又は生長調整作用有効物質と混合しかつ一緒に散布することができる。混合成分の例としては、ジアジン、ベンゾチアジジノン、2, 6-ジニトロアニリン、N-フェニルカルバメート、チオールカルバメート、ハロゲンカルボン酸、トリアジン、アミド、尿素、ジフェニルエーテル、トリアジノン、ウラシル、ベンゾフラン誘導体及びその他が該当する。新規化合物と一緒に多種多様な用途にとって重要な混合物を提供する一連の有効物質としては、例えば次のものが挙げられる：

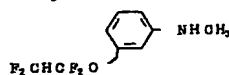


R	R'	R''
	NH <sub>2</sub>	Cl
	NH <sub>2</sub>	Br
	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl
	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
	NH <sub>2</sub>	Cl
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl
	NHOH <sub>2</sub>	Cl

(132)

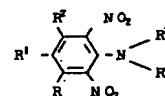
(131)

	OCH <sub>3</sub>	Cl
	NH <sub>2</sub>	Br
	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
	NHOH <sub>2</sub>	Cl



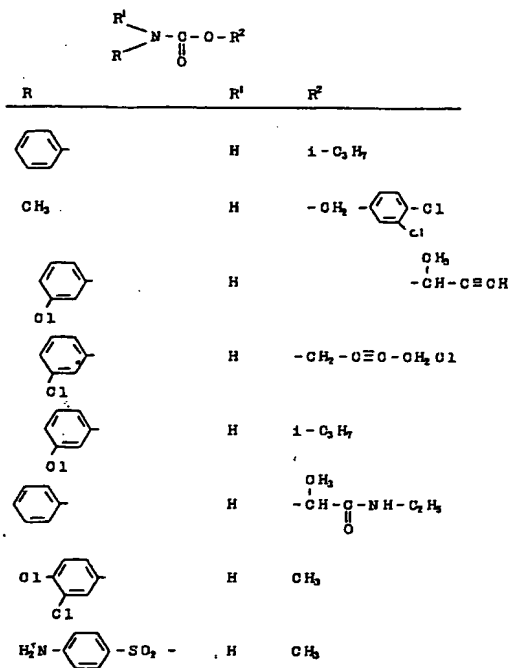
R	R'	R''	R'''
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H (塩)
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub> (塩)
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl (塩)
CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	F (塩)
CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl
CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	F
CN	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl

(133)

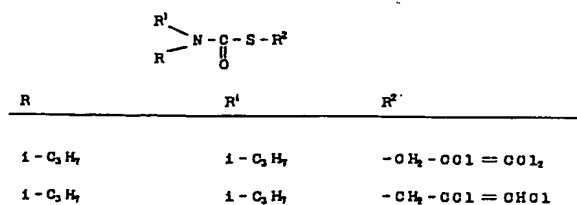
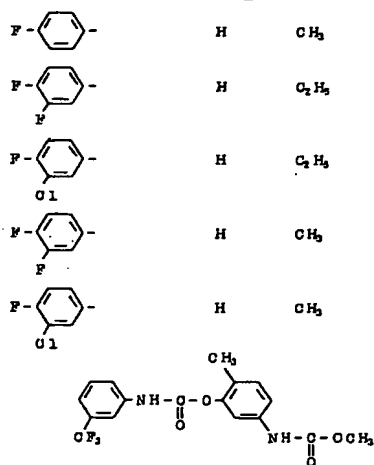


R	R'	R''	R'''	R''''
H	H <sub>3</sub> CSO <sub>2</sub>	H	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	F <sub>3</sub> C	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
H	F <sub>3</sub> C	H	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	F <sub>3</sub> C	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	第3級 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	第2級 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	第2級 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	F <sub>3</sub> C	H	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -
H <sub>3</sub> C	H <sub>3</sub> C	H	H	第2級 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
H <sub>3</sub> C	H <sub>3</sub> C	H	H	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
H	F <sub>3</sub> C	NH <sub>2</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	H <sub>3</sub> C	H	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

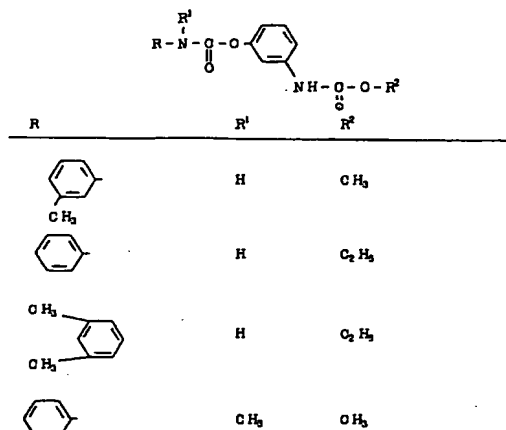
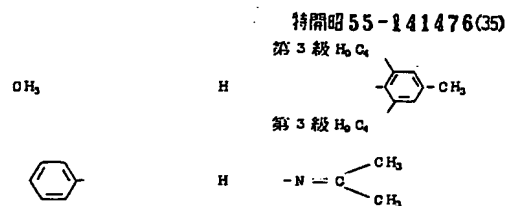
(134)



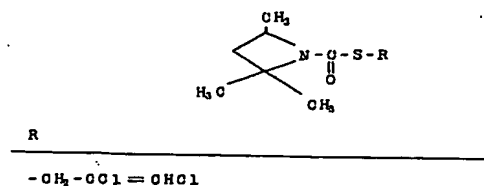
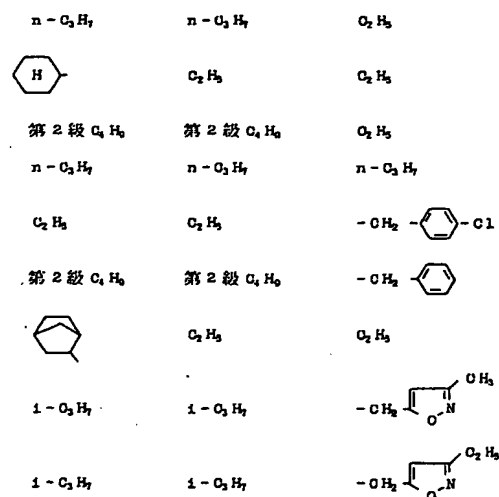
(135)



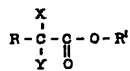
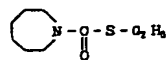
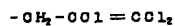
(137)



(136)

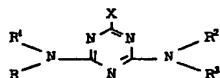


(138)



R	X	Y	R'
CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	Na
Cl--CH <sub>2</sub> -	Cl	H	CH <sub>3</sub>
-NH-O-	H	H	H (H <sub>2</sub> )
Cl	Cl	Cl	Na
Cl--O--O-	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
-N-	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

(139)



R	R'	X	R''	R'''
H	第3級 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>3</sub>	SOCH <sub>3</sub>	H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{OH}_2 \end{array}$
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NC}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cl	H	

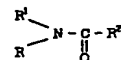
(141)

特開昭55-141476(36)

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	Na
	H	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Cl--O--O-	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Cl-	H	CH <sub>3</sub>	Na
F <sub>3</sub> C--O--O-	H	CH <sub>3</sub>	Na
F <sub>3</sub> C--O--O-	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

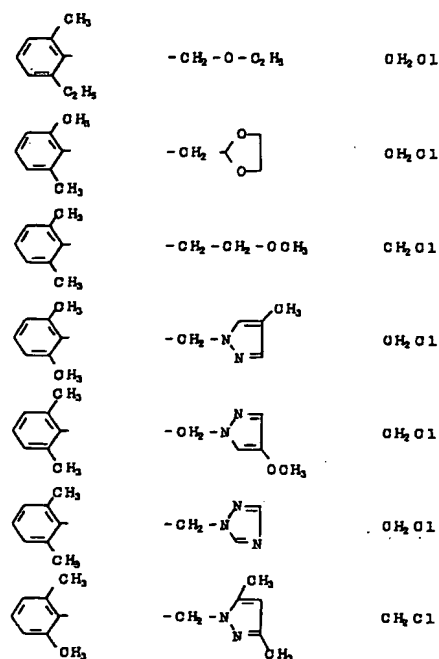
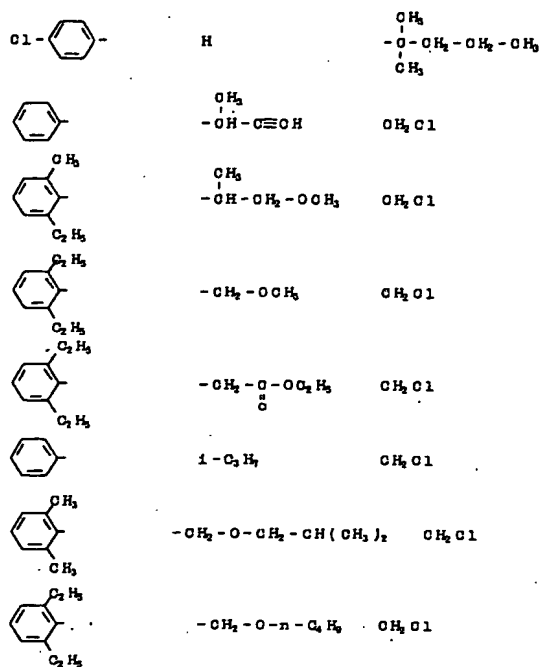
(140)

H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$

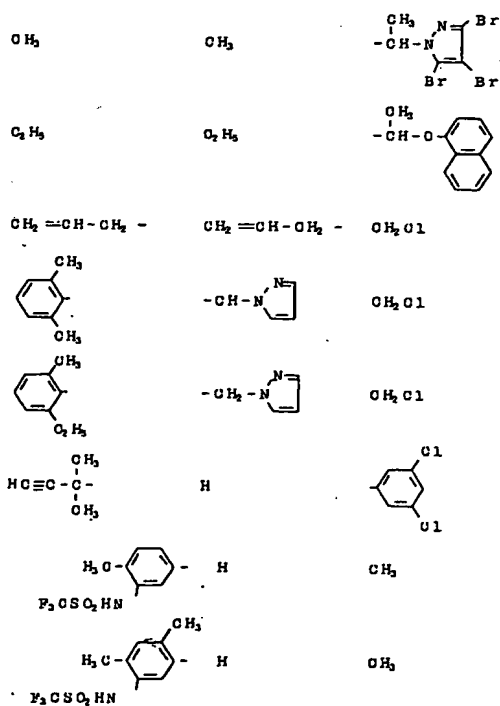


R	R'	R''
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
	H	-COOH
Cl-	H	
Cl-	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

(142)

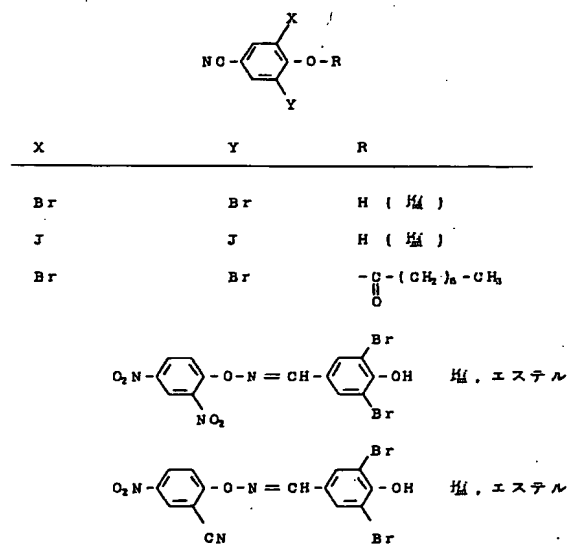


(143)











(145)





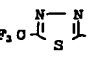




(144)

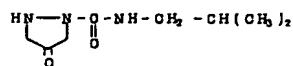


特開昭55-141476(38)









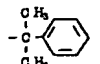





R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1-H <sub>3</sub> C <sub>3</sub> - 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> CO-  Cl	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
第3級 H <sub>3</sub> C <sub>3</sub> -HN-CO- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
Cl-  -O- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Cl- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

(147)


Cl- 	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Br- 	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Cl- 	H	CH <sub>3</sub>	H
第3級 H <sub>3</sub> C <sub>3</sub> -N=N-S- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
F <sub>3</sub> CO- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
Cl- 	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F <sub>3</sub> CHCF <sub>3</sub> O- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> CO- 	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> CO- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



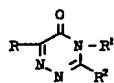
(149)

	H		H
F <sub>3</sub> C- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Cl- 	H	CH <sub>3</sub>	
Br- 	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> C- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> C- 	H		H
Cl- 	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
ClF <sub>2</sub> CS- 	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Cl- 	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

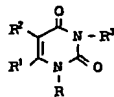
(148)

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
Cl	Cl	Cl	H
F	Cl	Cl	H
NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	H	H
Cl	CF <sub>3</sub>	H	COOH (H <sub>2</sub> )
Cl	Cl	H	H
Cl	Cl	H	OCH <sub>3</sub>
Cl	Cl	H	
H	CF <sub>3</sub>	Cl	H
H	CF <sub>3</sub>	Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

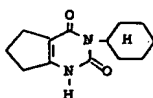
(150)



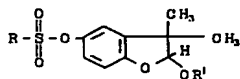
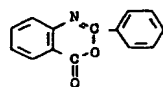
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
第5級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	SCH <sub>3</sub>
第3級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SCH <sub>3</sub>



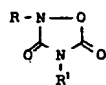
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
H	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub> -OH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>3</sub>	Br	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>3</sub>	Cl	第3級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>3</sub>	Cl	



(151)

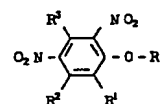


R	R <sup>1</sup>
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H <sub>3</sub> C-N-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H <sub>3</sub> C-C(=O)-N-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

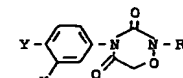


R	R <sup>1</sup>
Cl-	CH <sub>3</sub>

(153)

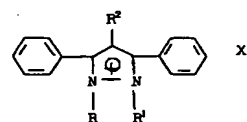
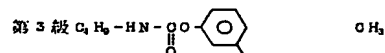
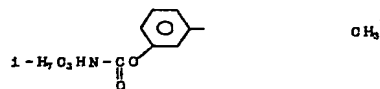


R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
-C(=O)-OH <sub>3</sub>	第2級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
H	CH <sub>3</sub>	H	H (塩, エステル)
H	第2級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H (塩, エステル)
-C(=O)-CH <sub>3</sub>	第3級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
-C(=O)-CH <sub>3</sub>	第3級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
H	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H (塩, エステル)
H	第3級 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H (塩)



X	Y	R
CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
H	F	CH <sub>3</sub>

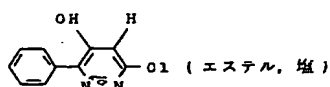
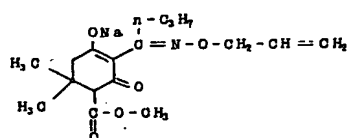
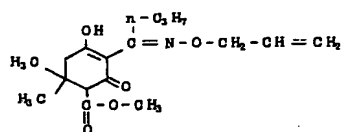
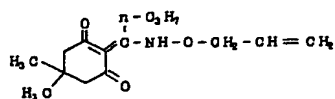
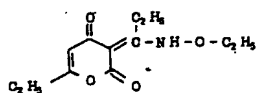
(152)



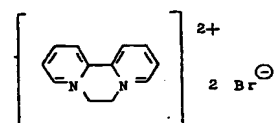
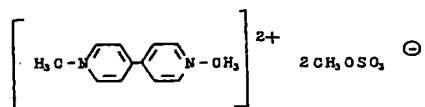
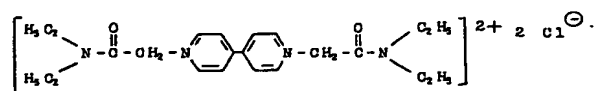
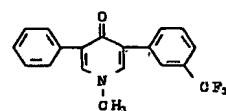
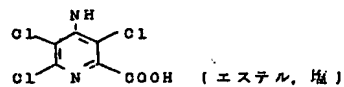
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H <sub>3</sub> C-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> O
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> -O
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub>

(154)

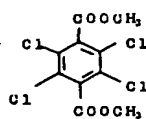
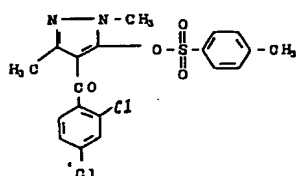
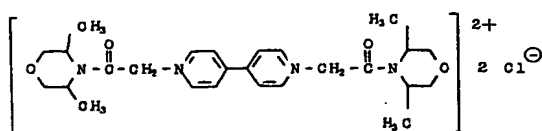




(155)



(156)



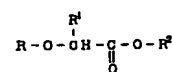
R

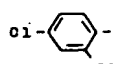
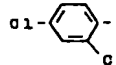
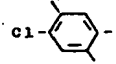
CN

OSNH<sub>2</sub>

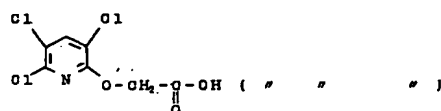
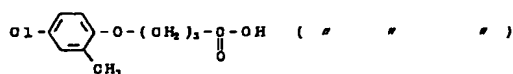
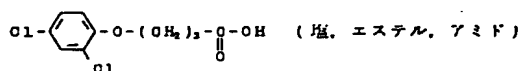
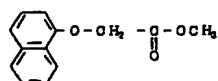
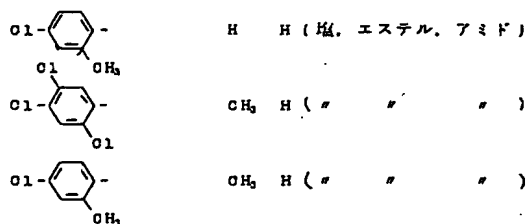
(157)

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
H	Cl	NH <sub>2</sub>	Cl	(塩, エステル, アミド)
Cl	Cl	H	Cl	Na
H	J	J	J	H
Cl	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	H
Cl	Cl	H	Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>

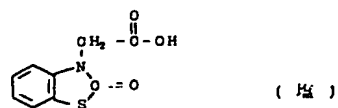
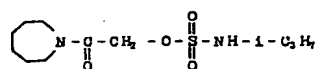
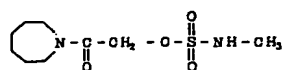
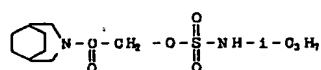
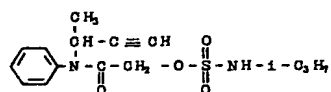
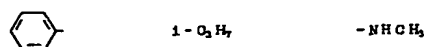


R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Cl-  -	CH <sub>3</sub>	H (塩, エステル, アミド)
Cl-  -	H	H ( " " " )
Cl-  -	H	H ( " " " )

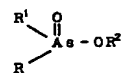
(158)



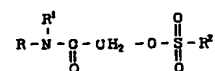
(159)



(161)

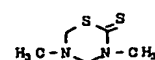
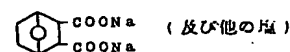
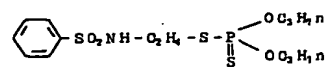
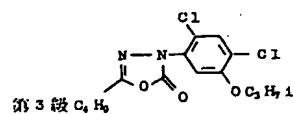
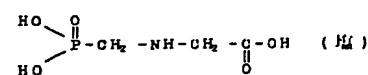
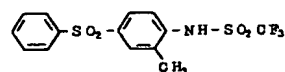
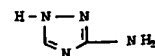


R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
OH	CH <sub>3</sub>	Na
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Na
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH
ONa	CH <sub>3</sub>	Na

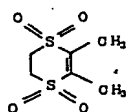
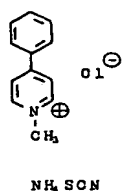
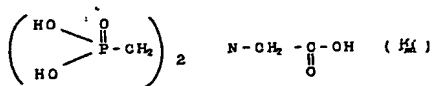
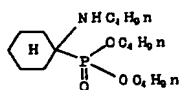
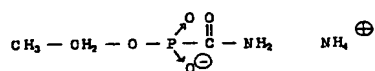


R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	CH <sub>3</sub>
$\text{C}_6\text{H}_5$	$1-\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-$	CH <sub>3</sub>
$\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	CH <sub>3</sub>

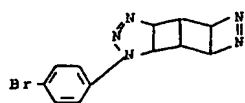
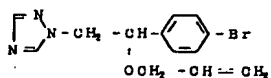
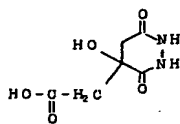
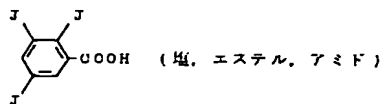
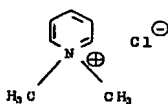
(160)



(162)

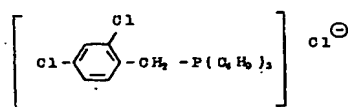
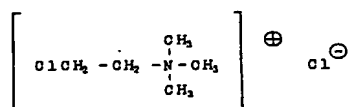
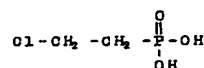
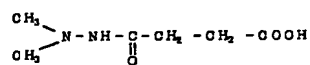
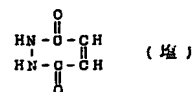
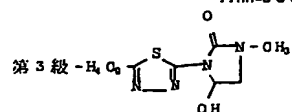


(163)

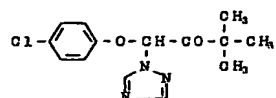


(165)

特開昭55-141476(42)



(164)



更に、本発明の新規化合物又はその他の除草剤  
更にまたその他の植物保護剤。例えば害虫又は植  
物病原性真菌類ないしはバクテリアを駆除する物  
質と混合して一緒に散布することも有効である。  
更に、養分又は痕跡元素不足を補うために使用さ  
れる鉱物溶液と混合可能であることも重要である。  
また、本発明の化合物を固々に又は可能な組合せ  
物を固形又は液状の鉱物肥料と混合して散布する  
のが、場合により有利である。

特許出願人 バスフ アクチエンゲゼルシャフト  
代理人 弁理士 田代 然

(166)

## 第1頁の続き

手続補正書(自発)

昭和55年7月11日

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

//(C 07 D 413/04  
265/00  
261/00)  
(C 07 D 413/04  
265/00  
239/00)  
(C 07 D 413/04  
265/00  
263/00)  
(C 07 D 413/04  
265/00  
307/00)

⑦発明者 ブルーノ・ヴェルツァー  
ドイツ連邦共和国6701オターシ  
ユタット・リュディガーシユト  
ラーセ13

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

特願昭55-47006号

## 2. 発明の名称

『4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体、その製法及  
び該化合物を有効物質として含有する除草剤』

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 ドイツ連邦共和国、6700、ルートウィッヒスハー  
フェン、カール-ボッシュェーストラッセ、38

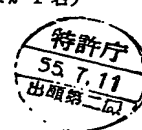
(908) 名称 バスフ アクテングゼルシャフト

## 4. 代理人 〒103

住 所 東京都中央区八重洲1丁目9番9号  
東京建物ビル(電話271-8506・8709)

(2037) 氏名 弁理士 田代 久 平 (ほか1名)

(6171) 氏名 弁理士 田代 丞



(11)

## 5. 補正の対象

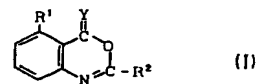
明細書の特許請求の範囲の欄。

## 6. 補正の内容

1. 第1頁第5行乃至第24頁第15行の特許請求の  
範囲を別紙の通りに改める。

## 特許請求の範囲

(1)式



(11)

〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし、

Rは水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々  
1〜4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲ  
ンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲ  
ンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

基；CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>；CO-N $\begin{matrix} R^4 \\ R^3 \end{matrix}$ ；Y'R<sup>4</sup>；SOR<sup>4</sup>；SO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>；

SO<sub>2</sub>OR<sup>4</sup>；SO<sub>2</sub>-N $\begin{matrix} R^4 \\ R^3 \end{matrix}$ 又はCO-R<sup>4</sup>(式中、R<sup>3</sup>は4個

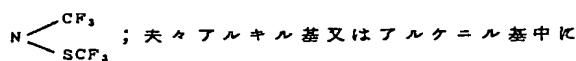
までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニ  
ル基を表わし、R<sup>4</sup>は1〜4個の炭素原子を有する  
アルキル基を表わし、R<sup>3</sup>は水素原子又は1〜4個  
の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは  
酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし、

(11)

(12)

$R^2$ は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3〜10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂防族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

更に、 $R^1$ が水素原子を表わす場合には、 $R^2$ は式： $Ar(H^a)_n$ （式中、 $Ar$ はフェニル基を表わし、 $R^a$ は夫々1〜4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；



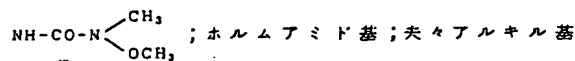
(2)

表わさない場合には、 $R^2$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1〜4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2〜5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつ $R^1$ が弗素原子又は水素原子を表わしかつ $n$ が2を表わす場合には、 $R^2$ は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2〜5個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であってもよく、 $R^1$ がハロゲン原子を表わしかつ $n$ が1を表わす場合には、 $R^2$ はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、 $R^2$ が水素原子を表わす場合には、 $R^2$ は夫々1〜4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によって $m$ -、 $p$ -、又は $m$ -及び $p$ -置換されたアルキル基を表わす]で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体。

(2) 2-( $p$ -トリフルオルメトキシ-フェニル)-3、1-ベンゾオキサジン-4-オンである特許請求の範囲外ノ項記載の化合物。

(4)

1〜4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基； $NH-CO-NH-CH_3$ ； $NH-CO-N(CH_3)_2$ ；



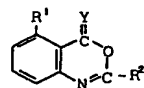
又はアルケニル基中に1〜4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつ $n$ は1又は2を表わす]で示される $m$ -、 $p$ -又は $m$ -及び $p$ -置換されたアリール基を表わし、更に $R^1$ が水素原子又はハロゲン原子を

(3)

(3) 2-( $m$ -トリフルオルメトキシ-フェニル)-3、1-ベンゾオキサジン-4-オンである特許請求の範囲外ノ項記載の化合物。

(4) 2-( $m$ -1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ-フェニル)-3、1-ベンゾオキサジン-4-オンである特許請求の範囲外ノ項記載の化合物。

(5) 式：



(1)

〔式中、

$Y$ は酸素原子又は硫黄を表わし、

$R^2$ は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1〜4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ基； $CO_2R^3$ ； $CO-N \begin{cases} R^4 \\ R^5 \end{cases}$ ； $Y'R^4$ ； $SOR^4$ ； $SO_2R^4$ ；

(5)

$\text{SO}_2\text{OH}^1$ ;  $\text{SO}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$  又は  $\text{CO}-\text{R}^1$  (式中、 $\text{R}^1$  は4個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 $\text{R}^2$  は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 $\text{R}^3$  は水素原子又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつ $\text{Y}^1$ は酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし、

$\text{R}^4$ は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3~10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基; 場合により1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたピリジン基、ピラジン基、ビリタジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基; 又は1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

更に、 $\text{R}^1$ が水素原子を表わす場合には、 $\text{R}^2$ は式:  $\text{Ar}(\text{R}^5)_n$  (式中、 $\text{Ar}$ はフェニル基を表わし、 $\text{R}^5$

(6)

ケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基; 又はホルミル基を表わしかつ $n$ は1又は2を表わす)で示される $m$ -、 $p$ -又は $m$ -及び $p$ -置換されたアリール基を表わし、更に $\text{R}^1$ が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、 $\text{R}^2$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1~4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2~5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつ $\text{R}^1$ が弗素原子又は水素原子を表わしかつ $n$ が2を表わす場合には、 $\text{R}^3$ は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2~5個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であってもよく、 $\text{R}^4$ がハロゲン原子を表わしかつ $n$ が1を表わす場合には、 $\text{R}^4$ はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、 $\text{R}^1$ が水素原子を表わす場合には、 $\text{R}^2$ は夫々1~4個の炭素原子を有するハロ

(8)

は夫々1~4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基;

$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CF}_3 \\ \text{SCF}_3 \end{smallmatrix}$ ; 夫々アルキル基又はアルケニル基中に1~4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基;  $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ ;  $\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;

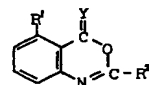
$\text{NH}-\text{CO}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ ; ホルムアミド基; 夫々アルキル

基又はアルケニル基中に1~4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アル

(7)

ゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によって $m$ -、 $p$ -、又は $m$ -及び $p$ -置換されたアルアルキル基を表わす)で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体を含む除草剤。

(4)式:



(11)

[式中、

$\text{Y}$ は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

$\text{R}^1$ は水素原子; ハロゲン原子; ニトロ基; 夫々1~4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基; シアノ基; チオシアノ

基;  $\text{CO}_2\text{R}^1$ ;  $\text{CO}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$ ;  $\text{YR}^1$ ;  $\text{SOR}^1$ ;  $\text{SO}_2\text{R}^1$ ;

$\text{SO}_2\text{OH}^1$ ;  $\text{SO}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$  又は  $\text{CO}-\text{R}^1$  (式中、 $\text{R}^1$ は4個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 $\text{R}^2$ は1~4個の炭素原子を有する

(9)

アルキル基を表わし、 $R^2$ は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつ $Y'$ は酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし、

$R^2$ は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

更に、 $R^2$ が水素原子を表わす場合には、 $R^2$ は式： $Ar(R^2)_n$ （式中、 $Ar$ はフェニル基を表わし、 $R^2$ は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホ

ニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基； $N \begin{smallmatrix} CF_3 \\ SCF_3 \end{smallmatrix}$ ；

夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基； $NH-CO-NH-CH_3$ ； $NH-CO-N(CH_3)_2$ ； $NH-CO-$

$N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル基又は

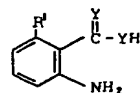
アルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わし

00

00

かつ $n$ は1又は2を表わす)で示される $m$ -、 $p$ -又は $m$ -及び $p$ -置換されたアリール基を表わし、更に $R^2$ が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、 $R^2$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつ $R^2$ が弗素原子又は水素原子を表わしかつ $n$ が2を表わす場合には、 $R^2$ は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～5個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であってもよく、 $R^2$ がハロゲン原子を表わしかつ $n$ が1を表わす場合には、 $R^2$ はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、 $R^2$ が水素原子を表わす場合には、 $R^2$ は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によって $m$ -、 $p$ -、又は $m$ -及び $p$ -置換されたアリール基を表わす)で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体を製造する方法において、式Ⅱ：

02



(II)

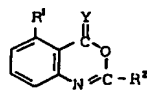
〔式中、 $R^2$ 及び $Y$ は前記のものを表わす〕で示される、場合により置換されたアントラニル酸を、少なくとも2倍モル過剰の式Ⅲ：



(III)

〔式中、 $R^2$ は前記のものを表わし、 $Hal$ はハロゲン原子を表わす〕で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、溶剤としての芳香族オキシアミン中で10～60℃の範囲の温度で反応させることを特徴とする、4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

(IV)式：



(IV)

〔式中、

$Y$ は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

03

R<sup>1</sup>は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1〜4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

基；CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>；CO-N $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$ ；YR<sup>1</sup>；SOR<sup>1</sup>；SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>；SO<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>；SO<sub>2</sub>-N $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$ 又はCO-R<sup>1</sup>（式中、R<sup>1</sup>は4個ま

での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R<sup>2</sup>は1〜4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R<sup>3</sup>は水素原子又は1〜4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつZは酸素原子又は硫黄を表わす）を表わし、

R<sup>2</sup>は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3〜10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オ

66

するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アルケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつnは1又は2を表わす）で示されるm-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にR<sup>1</sup>が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1〜4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2〜5個の炭素原子を有するアリール基を表わし、かつR<sup>1</sup>が弗素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、R<sup>1</sup>は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2〜5個の炭素原子を有

67

キサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

更に、R<sup>1</sup>が水素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup>は式：Ar(R<sup>1</sup>)<sub>n</sub>（式中、Arはフェニル基を表わし、R<sup>1</sup>は夫々1〜4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

N $\begin{matrix} CF_3 \\ SCF_3 \end{matrix}$ ；夫々アルキル基又はアルケニル基中

に1〜4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基；NH-CO-NH-CH<sub>3</sub>；NH-CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>；

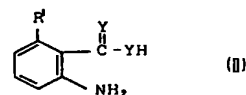
NH-CO-N $\begin{matrix} CH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル

基又はアルケニル基中に1〜4個の炭素原子を有

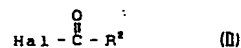
68

するアルコキシカルボニル基であってもよく、R<sup>1</sup>がハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、R<sup>1</sup>はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、R<sup>1</sup>が水素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup>は夫々1〜4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によってm-、p-、又はm-及びp-置換されたアルキル基を表わす）で示される4H-3、1-ベンゾキサジン誘導体を製造する方法において、

式II：



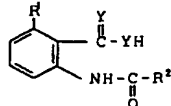
〔式中、R及びYは前記のものを表わす〕で示される、場合により置換されたアントラニル酸又は該アントラニル酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩を、任意化学量論的量の式II：



69

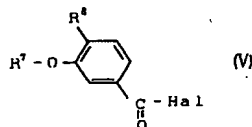


〔式中、 $R^1$ は前記のものを表わしかつ Hal はハロゲン原子を表わす〕で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、不活性有機溶剤又は水中でかつ場合により酸受容体の存在で0～60℃の範囲の温度で反応させて式Ⅳ：



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及びYは前記のものを表わす〕で示されるカルボンアミドを形成させかつ該アミドを脱水剤の存在で30～150℃の範囲の温度で環化することを特徴とする、4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

(8)式Ⅴ：



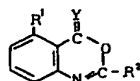
08

〔式中、

$R^1$ はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1、1、2、2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1、1、2-トリフルオルエチル基、ペンタフルオルエチル基又は1、1、2、3、3、3-ヘキサフルオルプロピル基を表わしかつ

$R^2$ は水素原子を表わし、かつ

式中、 $R^1$ が塩素原子を表わす場合には、 $R^2$ は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす〕で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物を式：



〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし、

$R^1$ は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

09

〔式中、

特開昭55-141476(48)

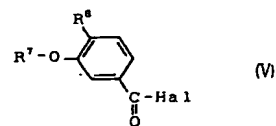
Hal は弗素原子又は塩素原子を表わし、

$R^1$ はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1、1、2、2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1、1、2-トリフルオルエチル基、ペンタフルオルエチル基又は1、1、2、3、3、3-ヘキサフルオルプロピル基を表わしかつ

$R^2$ は水素原子を表わし、かつ

式中、 $R^1$ が塩素原子を表わす場合には、 $R^2$ は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす〕で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物。

(9)式Ⅵ：



〔式中、

Hal は弗素原子又は塩素原子を表わし、

09

〔式中、

基； $\text{CO}_2\text{R}^3$ ； $\text{CO}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \end{smallmatrix}$ ； $\text{YR}^4$ ； $\text{SOR}^4$ ； $\text{SO}_2\text{R}^4$ ； $\text{SO}_2\text{OR}^4$ ； $\text{SO}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \end{smallmatrix}$ 又は $\text{CO}-\text{R}^4$ （式中、 $\text{R}^3$ は4個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 $\text{R}^4$ は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 $\text{R}^5$ は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは酸素原子又は硫黄を表わす）を表わし、

$\text{R}^2$ は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び／又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

09

更に、R<sup>1</sup>が水素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup>は式  

$$: Ar(R^2)_n$$
(式中、Arはフェニル基を表わし、R<sup>2</sup>は夫々1〜4個の炭素原子を有するアルキルメルカプト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

$N \begin{cases} CF_3 \\ SCF_3 \end{cases}$ ；夫々アルキル基又はアルケニル基中に

1〜4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカプトカルボニル基又はアルケニルメルカプトカルボニル基；NH-CO-NH-CH<sub>3</sub>；NH-CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>；

NH-CO-N  $\begin{cases} CH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル

基又はアルケニル基中に1〜4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカプトカルバモイル基、アルケニルメルカプトカルバモイル基、アルキルメルカプトジチオカルバモイル基、アル

23

ケニルメルカプトジチオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつnは1又は2を表わす)で示されるm-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にR<sup>1</sup>が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R<sup>2</sup>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1〜4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2〜5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつR<sup>1</sup>が弗素原子又は水素原子を表わしかつnが2を表わす場合には、R<sup>2</sup>は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2〜5個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、R<sup>1</sup>がハロゲン原子を表わしかつnが1を表わす場合には、R<sup>2</sup>はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルフィニル基で

24

あつてもよく、更に、R<sup>1</sup>が水素原子を表わす場合には、R<sup>1</sup>は夫々1〜4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてm-、p-、又はm-及びp-置換されたアルアルキル基を表わす]で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体を製造するため使用することを特徴とする4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**